

Agrégation spéciale de physique chimie, section physique

-

Plans de leçons

Auteure : Laura FERRARIS-BOUCHEZ

25 juin 2021

Table des matières

1	Leçons de physique	5
1	Gravitation	6
2	Lois de conservation en dynamique.	7
3	Notion de viscosité d'un fluide. Écoulements visqueux.	12
4	Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide.	13
5	Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides.	14
6	Premier principe de la thermodynamique.	15
7	Transitions de phase.	20
8	Phénomènes de transport.	25
9	Conversion de puissance électromécanique.	29
10	Induction électromagnétique.	34
11	Rétroaction et oscillations.	38
12	Traitement d'un signal. Étude spectrale.	39
13	Ondes progressives, ondes stationnaires.	40
14	Ondes acoustiques.	41
15	Propagation guidée des ondes.	42
16	Microscopies optiques.	43
17	Interférences à deux ondes en optique.	44
18	Interférométrie à division d'amplitude.	45
19	Diffraction de Fraunhofer.	46
20	Diffraction par des structures périodiques.	47
21	Absorption et émission de la lumière.	48
22	Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques.	49
23	Mécanismes de la conduction électrique dans les solides.	54
24	Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique.	59
25	Oscillateurs; portraits de phase et non-linéarités.	62
2	Leçons de chimie	63
1	Énergie chimique (Lycée)	64
2	Structure spatiale des molécules (Lycée)	68
3	Acides et bases (Lycée)	71
4	Oxydants et réducteurs (Lycée)	76
5	Chimie analytique quantitative et fiabilité (Lycée)	80
6	Cinétique et catalyse (Lycée)	85
7	Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)	86
8	Stratégie de synthèse (Lycée)	91
9	Molécules d'intérêt biologique (Lycée)	96
10	Solvants (CPGE)	97
11	Corps purs et mélanges binaires (CPGE)	101
12	Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)	106

13	Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)	110
14	Cinétique homogène (CPGE)	115
15	Évolution et équilibre chimique (CPGE)	116
16	Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE)	117
17	Corrosion humide des métaux (CPGE)	118
18	Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)	119
19	Solubilité (CPGE)	120

Chapitre 1

Leçons de physique

1 Gravitation

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

2 Lois de conservation en dynamique.

Niveau : Licence 1

Pré-requis :

- Cours de mécanique du point

Biblio :

- 51 leçons de l'agrégation externe de sciences physiques corrigées et commentées, Th. Meyer
- Mécanique Fondements et applications, J.-Ph. Pérez, Dunod

Introduction

On a rencontré jusque là de nombreuses lois, dites lois de la dynamique, qui permettent d'établir un lien quantitatif entre la variation d'une quantité (quantité de mouvement : PFD, moment cinétique : TMC, énergie mécanique : TEM) et sa cause.

Quand le terme de cause est nul (pas de cause ou compensation de plusieurs effets), on peut mettre en évidence une grandeur constante dans le temps. On parle alors de **loi de conservation**.

Les lois de conservation nous offrent une nouvelle façon d'étudier des problèmes de dynamique, particulièrement lorsque de nombreuses variables sont impliquées et ne peuvent être déterminées. C'est ce qu'on va illustrer tout au long de cette leçon.

Notons qu'on ne peut pas parler des lois de conservation (ou des symétries d'un système physique) sans mentionner les travaux d'Emmy Noether, mathématicienne, qui établit en 1914 un théorème faisant le lien entre les invariants de la mécanique et les symétries du système physique.

I Conservation de la quantité de mouvement

On se rappelle que la quantité de mouvement d'un point M de masse m et de vitesse \vec{v} est définie comme

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

avec \vec{p} en kg.m.s^{-1} . Pour un système de points, discret ou continu,

$$\vec{p} = \sum_i m_i \vec{v}_i \quad \text{ou} \quad \vec{p} = \iiint_{\tau} \rho \vec{v} d\tau$$

I.1 Origine : principe fondamental de la dynamique

On a vu que le principe fondamental de la dynamique permet de donner, dans un référentiel galiléen, l'évolution de la quantité de mouvement d'un système en fonction des forces extérieures qui lui sont appliquées :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \sum_i \vec{F}_i = \vec{F}_{\text{ext}}$$

Lorsque le système étudié est isolé ou pseudo-isolé, c'est-à-dire que $\vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$, on a alors :

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{0} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\vec{p} = \text{constante}}$$

C'est la **conservation de la quantité de mouvement** (ou impulsion).

Remarques :

- L'origine physique de cette conservation est l'homogénéité de l'espace.
- De façon générale, la quantité de mouvement est une grandeur conservative, pas constante.

I.2 Illustration : recul d'une arme

Voir diapo. On prend un pistolet de masse $M = 1,2 \text{ kg}$ et une balle de $m = 15 \times 10^{-3} \text{ kg}$. La balle quitte le canon à la vitesse $v_b = 285 \text{ m/s}$. On considère le système balle + pistolet comme isolé. On peut donc appliquer la conservation de la quantité de mouvement entre les instants avant et après éjection de la balle :

$$v_a = \frac{m}{M} v_b = 3,6 \text{ m/s}$$

Remarque : un tireur limite la vitesse de recul en tenant fermement l'arme. Il ajoute alors sa propre inertie à celle de l'arme.

On voit qu'on a pu calculer la vitesse de recul sans avoir besoin de s'intéresser à ce qui se passe réellement à l'intérieur de l'arme.

I.3 Référentiel barycentrique

Dans certains problèmes de mécanique newtonienne, mais aussi en cinématique relativiste, il peut être beaucoup plus simple d'étudier un système dans le référentiel barycentrique \mathcal{R}^* de ce système plutôt que dans un référentiel fixe \mathcal{R} .

DEF Référentiel barycentrique : Référentiel lié au centre de masse G du système de points matériels.

Il est animé d'une vitesse \vec{v}_G par rapport au référentiel fixe \mathcal{R} .

Si \mathcal{R} est galiléen, \mathcal{R}^* est galiléen s'il est immobile ou en translation rectiligne uniforme par rapport à \mathcal{R} .

Dans ce référentiel, la quantité de mouvement du système $\vec{P}^* = 0$ et on s'intéresse aux vitesses relatives des corps du système par rapport au centre de masse (exemple 1 voiture à l'arrêt et une autre à 100 km/h = 2 voitures à 50 km/h, ou 2 protons de 6,5 TeV = 1 proton de 13 TeV et un proton immobile).

$$\begin{aligned}\vec{P}^* &= (m_1 + m_2) \vec{v}_G^* = \vec{0} = \vec{p}_1^* + \vec{p}_2^* \\ \vec{p}_1^* &= m_1 \vec{v}_1^* = m_1 (\vec{v}_1 - \vec{v}_G) = m_1 \left(\vec{v}_1 - \frac{m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2}{m_1 + m_2} \right) \\ \vec{p}^* &= \vec{p}_1^* = -\vec{p}_2^* = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)\end{aligned}$$

Dans le référentiel barycentrique, la quantité de mouvement de chacune des particules est celle d'une particule mobile fictive de masse réduite $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ et de vitesse $\vec{v} = (\vec{v}_1 - \vec{v}_2)$.

Si temps, montrer manip deux mobiles auto-porteurs et que la quantité de mouvement totale (donc utiliser barycentre) est constante. Juste lancer le mouvement et utiliser des mesures faites en préparation.

Transition : On a vu ce qui se passe pour les mouvements de type translations, issus de la résultante des forces, mais qu'en est-il pour les rotations et de la résultante des moments? Pour ça, on doit s'intéresser à une autre grandeur conservative, le moment cinétique.

II Conservation du moment cinétique

On rappelle que le moment cinétique d'un point M de masse m en un point O de \mathcal{R} est le moment associé à sa quantité de mouvement :

$$\vec{L}_O = \vec{OM} \wedge \vec{p} = \vec{OM} \wedge m \vec{v}$$

Pour un système de points,

$$\vec{L}_O = \sum_i \vec{OM}_i \wedge m_i \vec{v}_i$$

II.1 Origine : théorème du moment cinétique

De façon similaire au principe fondamental de la dynamique avec la quantité de mouvement, on a vu que le théorème du moment cinétique permet d'exprimer l'évolution temporelle du moment cinétique en fonction des moments des forces extérieures :

$$\frac{d\vec{L}_O}{dt} = \sum_i \vec{M}_{F_i} = \vec{M}_{\text{ext}}$$

Lorsque le système étudié est isolé ou pseudo-isolé, ou dans le cas d'un mouvement à force centrale, et qu'on a $\vec{M}_{\text{ext}} = \vec{0}$, on a alors :

$$\frac{d\vec{L}_O}{dt} = \vec{0} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\vec{L}_O = \text{constante}}$$

C'est la **conservation du moment cinétique** (ou moment angulaire).

Remarque : l'origine physique de cette conservation est l'isotropie de l'espace.

II.2 Illustration : Mise en mouvement d'un tabouret

Vidéo : <https://www.youtube.com/watch?v=yfwb39VCNcQ>

Voir <https://auditoires-physique.epfl.ch/experiment/17/tabouret-tournant#wrapper>

Projetée selon l'axe vertical, la conservation du moment cinétique donne :

$$L_{Oz} = 0 = L_{Oz}^{\text{tp}} + L_{Oz}^r \quad \Leftrightarrow \quad L_{Oz}^{\text{tp}} = -L_{Oz}^r$$

Le tabouret se met à tourner dans le sens opposé de la rotation de la roue quand on incline celle-ci.

La conservation du moment cinétique est aussi exploitée pour la danse et le patinage artistique. La rotation est plus rapide lorsque le danseur a les bras contre son corps que quand il les tend.

II.3 Forces centrales et loi des aires

L'application de la conservation du moment cinétique dans le cas des forces centrales est très intéressante, puisque toutes les interactions fondamentales sont des forces centrales.

(p.197 Perez, et montrer diapo) Considérons un point M soumis à une force centrale $\vec{F} = F(r)\vec{u}_r$. $\vec{OM} = r\vec{u}_r$.

La conservation du moment cinétique donne $\vec{L}_O = \text{constante}$ (car moment d'une force centrale en le centre est nul). D'où

$$\vec{L}_O = \vec{r} \wedge m\vec{v} = \text{constante} = \vec{L}$$

\vec{v} et \vec{r} sont à tout instant perpendiculaires à \vec{L} , le mouvement est donc contenu dans le plan perpendiculaire à \vec{L} passant par O.

En coordonnées polaires, avec O le centre du repère et \vec{L} suivant l'axe Oz, \vec{L} s'écrit

$$\vec{L} = r\vec{u}_r \wedge m(\dot{r}\vec{u}_r + r\dot{\phi}\vec{u}_\phi) = mr^2\dot{\phi}\vec{u}_z \Rightarrow mr^2\dot{\phi} = \text{constante}$$

On définit la constante des aires (historiquement) comme $C = r^2\dot{\phi} = \frac{L}{m}$.

Si on regarde l'aire balayée par \vec{r} pendant dt :

$$d\mathcal{A} = \frac{1}{2} \|\vec{r} \wedge \vec{v} dt\| = \frac{1}{2} \|\vec{u}_r \wedge m(\dot{r}\vec{u}_r + r\dot{\phi}\vec{u}_\phi)\| = \frac{1}{2} r^2 \dot{\phi} dt \Rightarrow \frac{d\mathcal{A}}{dt} = \frac{C}{2}$$

On retrouve la loi des aires qui s'applique très bien aux mouvements planétaires (trajectoires elliptiques).

Transition : Il reste une grandeur mécanique qui se conserve qui peut grandement simplifier la résolution de certains problèmes, la grandeur par excellence à laquelle on doit penser quand on pense conservation : l'énergie.

III Conservation de l'énergie mécanique

Quelques rappels avant d'entrer dans le vif du sujet :

- L'énergie mécanique d'un système est la somme de son énergie cinétique et des énergies potentielles $E_m = E_c + E_p$
- Le travail élémentaire d'une force appliquée en M pendant dt est $\delta W = \vec{F} \cdot \vec{v} dt$
- Une force est conservative quand le travail qu'elle exerce entre deux points ne dépend pas du chemin suivi.
- Une force conservative dérive d'un potentiel (on se restreint aux potentiels indépendants du temps)
 $F(r) = -\frac{dE_p}{dr}$.

III.1 Origine : théorème de l'énergie cinétique

On a vu dans les cours précédent que du principe fondamental de la dynamique, on peut déduire le théorème de l'énergie cinétique qui lie la variation d'énergie cinétique aux travaux des forces :

$$\frac{dE_c}{dt} = \mathcal{P} \quad \text{ou} \quad dE_c = \delta W \quad \text{ou} \quad \Delta E_c = W$$

Notons que pour un système matériel, contrairement aux deux quantités précédemment étudiées (quantité de mouvement et moment cinétique), les forces internes sont ici prises en compte.

On peut séparer les travaux des forces en deux contributions : ceux issus de forces conservatives et ceux de forces non-conservatives, ce qui permet de retrouver le théorème de l'énergie mécanique.

$$\begin{aligned} \delta W &= \delta W^C + \delta W^{NC} = -dE_p + \delta W^{NC} \\ \Rightarrow \quad dE_c &= -dE_p + \delta W^{NC} \quad \Leftrightarrow \quad d(E_c + E_p) = \delta W^{NC} \\ \Leftrightarrow \quad dE_m &= \delta W^{NC} \quad \text{ou} \quad \Delta E_m = W^{NC} \quad \text{ou} \quad \frac{dE_m}{dt} = \mathcal{P}^{NC} \end{aligned}$$

On voit donc que si un système est soumis uniquement à des forces conservatives, on aura

$$dE_m = 0 \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{E_m = \text{constante}}$$

C'est la **conservation de l'énergie mécanique**.

Remarques :

- L'origine physique de cette conservation est l'uniformité du temps (soit l'invariance par translation temporelle).
- Pour des systèmes à 1DDL, la conservation de l'énergie mécanique permet de résoudre complètement le problème. On peut par exemple résoudre le pendule simple (à regarder avant la leçon!).
- En associant la conservation de l'énergie à la conservation de la quantité de mouvement, on peut également résoudre des problèmes de cinématique relativiste, par exemple.
- De façon générale, l'énergie se conserve toujours. Pour des systèmes non conservatifs, il faut s'intéresser à l'énergie totale, qui contient l'énergie interne, ce qui pourra être abordé en thermodynamique.

III.2 Illustration : chute d'une balle

MANIP : Rebonds d'une balle de golf (voir poly TP mais changer balle de ping-pong pour golf).

Le mouvement comporte 2 phases :

- La chute libre : seul le poids (conservatif) s'exerce, donc il y a conservation de l'énergie mécanique (frottements et poussée d'Archimède négligés).
- Les rebonds : il peut y avoir une variation d'énergie cinétique (le choc n'est pas parfaitement élastique : déformation, son du choc...)

Tracer l'évolution des énergies cinétique, potentielle de pesanteur et mécanique sur un même graphe. Montrer qu'en première approximation, en chute libre, l'énergie se conserve (évoquer effet caméra si graphe pas beau).

$$E_m = E_c + E_p = \frac{1}{2} m \left(\frac{dz}{dt} \right)^2 + mgz$$

Montrer qu'on a donc des paliers d'énergie conservée entre chaque rebond. S'intéresser à la perte relative d'énergie à chaque rebond. Elle est constante!

Tracer le logarithme de l'énergie totale par rebond en fonction du numéro du rebond n . La pente est alors le logarithme du **coefficient de restitution** e :

$$E_{m,n} = e^n E_{m,0} \quad \Leftrightarrow \quad \log(E_{m,n}) = n \log(e) + \log(E_{m,0})$$

Le coefficient de restitution a été introduit par Newton pour étudier les collisions. Il s'agit du rapport absolu des vitesses relatives d'un objet avant et après un choc. $e = 0$ pour un choc mou (perte totale d'énergie) et $e = 1$ pour un choc élastique (restitution totale de l'énergie).

Remarque : En pratique, dans les problèmes de mécanique réels il y a toujours des frottements (forces dissipatives) donc la conservation de l'énergie est toujours une approximation.

III.3 Retour sur les forces centrales conservatives

Si on revient sur le problème à force centrale évoqué dans la partie précédente et qu'on applique la conservation de l'énergie mécanique, on a

$$E_m = \frac{1}{2} m (\dot{r}^2 + r^2 \dot{\phi}^2) + E_p(r) = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + \frac{L^2}{2mr^2} + E_p(r) = \frac{1}{2} m \dot{r}^2 + E_p^{\text{eff}}$$

A partir de ce qui précède, on peut calculer la trajectoire si on connaît l'expression de l'énergie potentielle.

Il ne s'agit pas nécessairement d'une trajectoire fermée.

On va simplement s'intéresser au problème de Kepler, quand $E_p = K/r$. L'expression du potentiel effectif est alors :

$$E_p^{\text{eff}} = \frac{K}{r} + \frac{L^2}{2mr^2}$$

Quand la force centrale est attractive, K est négatif et le potentiel effectif a l'allure suivante (montrer diapo). Dépendant de la valeur de l'énergie mécanique, on peut prédire l'allure de la trajectoire de notre corps ponctuel.

Si $E_m \geq 0$, le mouvement est non borné, et la trajectoire sera une parabole ou une hyperbole.

Si $E_m < 0$, le mouvement est borné, on est dans un état lié et la trajectoire sera une ellipse ou un cercle.

Conclusion

Au cours de cette leçon, on a revu trois lois fondamentales de la dynamique, qu'on a étudiées dans des situations particulières afin d'établir des lois de conservation, pour la quantité de mouvement, le moment cinétique et l'énergie mécanique.

On a vu dans cette leçon que ces lois de conservation ont de nombreuses applications. Elles servent à résoudre des problèmes en s'affranchissant de degrés de liberté.

De façon plus générale, les invariants et symétries en physique sont d'une importance capitale. En abordant un problème physique, le premier réflexe est donc de rechercher les invariants du mouvement.

3 Notion de viscosité d'un fluide. Écoulements visqueux.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

4 Modèle de l'écoulement parfait d'un fluide.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

5 Phénomènes interfaciaux impliquant des fluides.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

6 Premier principe de la thermodynamique.

Niveau : L1

Pré-requis :

- Mécanique du point et du solide
- Équilibre thermodynamique, variables d'état, systèmes isolés, fermés, ouverts
- Théorie cinétique des gaz
- Gaz parfait, gaz de Van der Waals
- Type de transformation (isotherme, isobare, monobare, isochore ...)
- Énergie interne, capacité thermique

Biblio :

- Physique PCSI Tout-en-un, B. Salamito et al., Dunod 5ème édition
- Thermodynamique Fondements et applications, J.-Ph. Pérez, Dunod
- Physique MPSI PCSI PTSI, Tout-en-un, (Vuibert Prépas), M. Cavelier, J. Cubizolles, ...

Introduction

(Note, connaître un peu le contexte historique, histoire du 1er principe, développement de la calorimétrie, ...)

La thermodynamique est une science relativement récente comparée aux autres disciplines de physique enseignées dans le premier cycle universitaire.

Datant du 19ème, au début de l'ère industrielle, elle s'est développée pour comprendre le fonctionnement des machines thermiques. Elle concernait alors la relation entre les phénomènes thermiques et dynamiques.

Mais, du fait de la portée universelle des principes qui la composent, elle a rapidement dépassé ce simple cadre.

On va aujourd'hui s'intéresser au premier de ces principes, qui permet d'exprimer la conservation de l'énergie.

Dans un premier temps, on discutera des formes d'énergie que peut échanger un système avec l'extérieur, puis on énoncera le principe et on discutera de quelques applications.

On s'intéressera uniquement à des systèmes fermés, voire isolés.

I Énergie échangée lors d'une transformation

I.1 Rappels : Énergie interne et capacité thermique

Énergie interne : (voir diapo pour aller plus vite) Du point de vue macroscopique, rien ne distingue l'énergie mécanique d'un litre d'eau au repos à 10°C et un à 90°C. Le système est au repos, il n'a ni pas d'énergie cinétique et son énergie potentielle est constante.

Pourtant, on se doute que le second contient plus d'énergie.

C'est parce qu'à l'échelle microscopique, les particules composant le système ont, elles, une énergie potentielle et/ou cinétique différente.

On définit l'**énergie interne** U d'un système Σ comme la valeur moyenne de l'énergie totale des particules microscopiques composant Σ . Elle comprend

- leurs énergies cinétiques,
- leurs énergies d'interaction.

Elle s'exprime en joules (J).

Capacité thermique : Pour un système **fermé**, à volume constant (**isochore**), on appelle capacité thermique à volume constant C_V (J/K) telle que lors d'une variation de température dT ,

$$dU = C_V dT \quad \Rightarrow \quad \Delta U = \int_{T_i}^{T_f} C_V(T) dT.$$

Transition : Maintenant qu'on a redéfini l'énergie interne du système, intéressons-nous aux potentiels échanges d'énergie du système avec l'extérieur. Ils peuvent se faire sous deux formes : le travail et le transfert thermique.

I.2 Travail mécanique

Remarques :

- Les échanges d'énergie d'un système sont toujours algébriques. Positifs quand le système reçoit de l'énergie et négatif quand il en cède.
- On s'intéresse ici au travail des forces de pression, cas particulier très utilisé en thermodynamique. Mais le travail mécanique ne se limite pas forcément aux seules forces de pressions!

Manip quali : Compresser puis relâcher une seringue. Il faut exercer une force pour déplacer le piston et lorsqu'on relâche, le système revient à une position d'équilibre.

Le travail reçu par le système {fluide + piston} se calcule en prenant en compte les deux forces qui s'exercent sur le piston : la notre $\vec{F} = -F\vec{u}$ et celle de la pression atmosphérique $\vec{F}_0 = -P_0 S \vec{u}$.

On peut définir $P_{\text{ext}} = P_0 + \frac{F}{S}$ la pression totale exercée par l'extérieur sur le système. Le travail pour un déplacement élémentaire $d\vec{l} = d\vec{l}\vec{u}$ est :

$$\delta W = d\vec{l} \cdot (\vec{F}_0 + \vec{F}) = (d\vec{l}\vec{u}) \cdot (-P_{\text{ext}} S \vec{u}) = -P_{\text{ext}} dV,$$

ce qui se généralise sur toute la transformation en

$$W = - \int_{V_i}^{V_f} P_{\text{ext}} dV,$$

valable aussi pour un système composé de plusieurs parois mobiles.

Cas particuliers :

- Isochore : $dV = 0 \Rightarrow \delta W = 0$, le travail des forces de pression est nul.
- Monobare : $P_{\text{ext}} = P_0 \Rightarrow W = -P_0 \Delta V$.
- Isobare : $P = P_{\text{ext}} = P_0 \Rightarrow W = -P \Delta V$.
- Mécaniquement réversible : $P = P_{\text{ext}} \Rightarrow W = - \int_{V_i}^{V_f} P dV$.

Le travail reçu/fourni dépend de la transformation (du chemin suivi)! Aire sous la courbe du diagramme de Clapeyron (P,V)

Transition : Deuxième mode d'échange d'énergie possible, la chaleur.

I.3 Transfert thermique

Un système peut recevoir de l'énergie sans intervention d'une action mécanique mesurable à l'échelle macroscopique. Ce transfert est le transfert thermique Q , aussi appelé chaleur. Transfert à l'échelle microscopique.

Il existe trois modes de transfert thermique (peuvent se produire simultanément) :

- Conduction : transfert direct dû aux collisions entre les particules des systèmes et des parois.
- Convection : mouvement de fluide entre deux systèmes.
- Rayonnement : absorption et émission de photons par les systèmes.

La compréhension de ces modes de transfert fera l'objet d'un cours et on ne détaillera donc pas plus ici leurs fonctionnements.

Comme le travail W , Q dépend du chemin suivi par la transformation.

Un transfert de chaleur s'accompagne souvent (mais pas toujours) d'une variation de température. Dans quelques cas particuliers, ces deux variations sont proportionnelles :

- Isochore ($dV = 0$) : $\delta Q = C_V dT$, C_V capacité thermique isochore.
- Isobare ($dP = 0$) : $\delta Q = C_P dT$, C_P capacité thermique isobare.

Transformation **adiabatique** : aucun échange thermique $Q = 0$. À ne pas confondre avec isotherme!

Transition : Maintenant qu'on a défini les différents échanges d'énergie possibles d'un système avec l'extérieur, on va énoncer le premier principe.

II Premier principe de la thermodynamique

L'énergie totale E d'un système thermodynamique est la somme de

- son énergie interne U ,
- son énergie cinétique macroscopique E_C ,
- ses énergie potentielles d'interaction avec le système extérieur $E_{p,ext}$.

$$E = U + E_C + E_{p,ext}$$

II.1 Énoncé

- 1) À tout système thermodynamique est associée la fonction d'état extensive U , l'énergie interne.
- 2) Lors d'une transformation quelconque d'un système fermé Σ , dans un référentiel galiléen,

$$\Delta E = W + Q$$

Le premier principe exprime la conservation de l'énergie. Une variation de l'énergie du système ne peut avoir comme cause qu'un échange d'énergie avec l'extérieur, et donc est soit un travail mécanique, soit un transfert thermique.

Remarques :

- Pour un système **isolé**, $\Delta E = 0$ et $E_{p,ext} = 0$, donc $U + E_C$ est constante.
- La plupart du temps, on étudie des systèmes pour lesquels $\Delta E_{p,ext} = 0$, donc on a $\Delta U + \Delta E_C = W + Q$.
- Pour un système macroscopiquement au repos, $E_C = 0$ et donc $\Delta U = W + Q$.

La forme différentielle du premier principe pour un système au repos sans variation d'énergie potentielle est

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

Pour une transformation **isochore**, le travail des forces de pression est nul. Si aucune autre force extérieure ne s'exerce sur le système, on a donc $\Delta U = Q$ ($= C_V \Delta T$) pour une variation de température isochore.

Transition : L'énergie interne est un excellent outil pour travailler avec les transformations isochores, mais, en pratique, on s'intéresse souvent à des transformations monobares, voire isobare.

II.2 Enthalpie

On appelle **enthalpie** la fonction d'état

$$H = U + PV.$$

H s'exprime en joules (J). C'est une fonction d'état **extensive** et **additive**.

Pour une transformation **monobare**, $P_{\text{ext}} = P_0$ et $W_P = -P_0 \Delta V$.

Si le système est en équilibre mécanique avec l'extérieur dans l'état initial et l'état final, on a également $P_i = P_0 = P_f$.

On peut donc réécrire $W_P = -P_0 \Delta V = -P_f V_f + P_i V_i = -\Delta(PV)$.

Si on applique le premier principe à la transformation, on a :

$$\Delta U + \Delta E_C = W + Q = -\Delta(PV) + W_{\text{autres}} + Q$$

Or $\Delta U + \Delta(PV) = \Delta H$, donc le premier principe devient

$$\Delta H + \Delta E_C = W_{\text{autres}} + Q$$

S'il n'y a pas d'autres forces que celles de pression et que le système est au repos, alors $\Delta H = Q$ ($= C_P \Delta T$) pour une variation de température isobare.

Transition : En pratique, comment peut-on utiliser le premier principe de la thermodynamique ?

III Application : étude de changements d'état

III.1 Enthalpie de changement d'état

L'enthalpie de changement de changement d'état correspond à la différence entre l'enthalpie H_2 d'un corps dans l'état 2 et celle H_1 du même corps dans l'état 1, à un doublet (P,T) où les phases 1 et 2 co-existent.

On définit l'enthalpie molaire de changement d'état $\Delta_{1-2}H_m = H_{m,2} - H_{m,1}$ (en J/mol) et l'enthalpie massique de changement d'état $\Delta_{1-2}h = h_2 - h_1$ (en J/kg).

L'enthalpie massique de passage de l'eau solide à l'eau liquide, nommée enthalpie massique de fusion de l'eau $\Delta_{\text{fus}}h = 334 \text{ kJ/kg}$. Elle correspond à l'enthalpie (énergie) que consommera un kilogramme de glace à T,P pour se transformer en un kilogramme d'eau à T,P (rupture des liaisons assurant la cohésion du solide).

L'enthalpie de changement d'état ne dépend que de la température (la pression étant imposée par la température pour être à l'équilibre entre les deux phases).

Lorsqu'on place de la glace sortie d'un congélateur (à -18°) à température ambiante, elle va se réchauffer puis fondre à 0° . On peut constater, si on mesure la température de la glace, que celle-ci ne varie pas pendant le changement d'état. Elle reste constante à 0° .

En résumé, il y a variation de l'enthalpie d'un corps quand sa température varie ($C_P \Delta T$) ou lorsqu'il change d'état.

Voir diapo pour ordre de grandeur. Besoin d'énormément d'énergie pour passer d'un corps condensé à un corps moins condensé. réserve énergétique.

III.2 Mesure d'une enthalpie de changement d'état

Calorimétrie : Un calorimètre est un récipient composé de deux parois séparées par une couche d'air. Le système est bien isolé et on peut généralement négliger les échanges thermiques avec l'extérieur sur la durée d'une expérience de travaux pratiques.

On étudie le système {calorimètre + contenu}, et, en appliquant le premier principe à ce système, il faut

tenir compte de la capacité thermique du calorimètre car elle n'est pas négligeable. On utilise généralement une masse équivalente en eau pour les calculs (avoir fait la mesure en préparation).

Les mesures se font à pression extérieure constante car le système est en contact avec l'atmosphère. Les transformations sont donc monobares et on utilisera donc plutôt la formulation du premier principe qui concerne l'enthalpie que l'énergie interne.

MANIP : enthalpie de fusion massique de l'eau On remplit le calorimètre d'eau chaude dont on mesure la masse m_l , et on attend que l'équilibre thermique se fasse.

On ajoute un glaçon de masse m_s (à -18°C) et on attend que la température se stabilise.

On va appliquer le premier principe à la transformation qui a eu lieu (montrer diapo).

La transformation est **monobare**. Il y a équilibre avec l'extérieur dans l'état initial et l'état final.

Il n'y a pas d'énergie cinétique macroscopique ni de travail autre que celui de la pression et pas d'échange thermique avec l'extérieur. Le premier principe donne donc

$$\Delta H = Q = 0.$$

L'enthalpie est additive, donc

$$\Delta H = \Delta H_{\text{calorimètre}} + \Delta H_{\text{liquide}} + \Delta H_{\text{solide}},$$

avec

$$\Delta H_{\text{liquide}} = m_l c_l (T_f - T_i) \quad \text{et} \quad \Delta H_{\text{calorimètre}} = \mu c_l (T_f - T_i),$$

en supposant les capacités thermiques isobares indépendantes de T .

Pour la glace, on utilise le caractère extensif de l'enthalpie et on passe par un chemin fictif pour décrire la transformation :

- Augmentation de température isobare de T_s à 0°C : $\Delta H_{s,1} = m_s c_s (0 - T_s)$,
- Fusion isobare et isotherme à 0°C : $\Delta H_{s,2} = m_s \Delta_{\text{fus}} h$,
- Augmentation de température isobare de 0°C à T_f : $\Delta H_{s,3} = m_s c_l (T_f - 0)$.

On a donc

$$\Delta H = 0 = (m_l + \mu) c_l (T_f - T_i) + m_s (c_l T_f + \Delta_{\text{fus}} h - c_s T_s),$$

on déduit donc

$$\Delta_{\text{fus}} h = \frac{m_l + \mu}{m_s} c_l (T_f - T_i) + c_s T_s - c_l T_f$$

On compare avec la valeur tabulée 334 kJ/kg . On trouve une valeur plus élevée. On a des fuites thermiques en réalité, d'où la surestimation. C'est une erreur systématique de la mesure.

Grâce au premier principe, on a pu déterminer l'enthalpie de changement d'état.

Conclusion

On a revu aujourd'hui la définition de l'énergie interne et les différentes formes d'énergie que peut échanger un système avec son environnement.

L'énergie ne pouvant être créée, on a énoncé le premier principe qui relie la variation d'énergie d'un système auxdits échanges (travail et thermiques).

Puis on a défini l'enthalpie, grandeur utile pour les transformations monobares, et vu un exemple d'application du premier principe.

Il y en a d'autres (pas le temps de tous les traiter).

On remarque qu'on n'a donné ici aucun critère d'évolution. pourtant, on sait que certaines transformations sont possibles et d'autres non. Que certaines peuvent se produire en sens inverse et d'autres sont irréversibles. Ce sera le sujet du prochain cours avec le second principe de la thermodynamique.

7 Transitions de phase.

Niveau : L2, L3

Pré-requis :

- 1er et 2nd principe de la thermodynamique
- description thermodynamique des corps purs
- Potentiels thermodynamiques
- Diagrammes de phase (P, T), (P, V)
- Ferromagnétisme, paramagnétisme
- Enthalpie massique de changement d'état (chaleur latente)

Biblio :

- Thermodynamique PC-PSI, N. Choimet, Précis Bréal, 2004
- Thermodynamique, B. Diu et al., Hermann, 2007
- Thermodynamique Fondements et applications, J.-Ph. Pérez, Dunod (juste pour qq consultations)

Introduction

Les transitions de phases sont des phénomènes omniprésents dans notre quotidien. Les changements d'état entre solide, liquide et vapeur en sont des exemples. En cuisine, l'ébullition de l'eau pour sa cuisson, ou sa congélation pour rafraîchir les boissons. Autre exemple avec l'eau : notre corps se refroidit grâce à l'évaporation de la sueur que nous produisons.

Tous les corps purs présentent des transitions de phase. Mais « c'est quoi » une transition de phase?

DEF Transition de phase : Modification importante et soudaine d'une ou plusieurs propriétés physiques d'un système (optique, mécanique, électrique, magnétique, etc.).

Aujourd'hui, on va s'intéresser au traitement thermodynamique des transitions de phase en s'aidant des potentiels thermodynamiques, d'abord avec des transitions dites de premier ordre, puis sur un exemple de transition dite du second ordre.

Les changements d'état appartiennent à la catégorie des transitions de phase du premier ordre. Ils sont caractérisés par un équilibre thermodynamique mono-variant et une enthalpie massique de changement d'état, comme on l'explicitera plus tard. On va en observer un et je lance donc l'expérience maintenant car elle prend un peu de temps.

MANIP : Solidification de l'étain (voir poly TP)

I Généralités et rappels

À faire très vite.

I.1 Définitions

On se rappelle des différents états possibles de la matière et des transformations qui permettent de passer de l'un à l'autre (montrer diapo).

On mentionnera également les plasmas, les solides amorphes et les cristaux liquides dont on doit garder en tête l'existence mais on n'en parlera pas plus dans cette leçon.

Quelques définitions :

- **Phase :** système thermodynamique homogène caractérisé par les mêmes propriétés physiques et chimiques.
- **Corps pur :** système composé d'une seule espèce chimique.
- **Variance :** nombre nécessaire et suffisant de paramètres intensifs indépendants pour décrire un état d'équilibre. $\nu = X - Y$, avec X le nombre de paramètres intensifs indépendants et Y le nombre de relations indépendantes entre ces paramètres.

I.2 Diagrammes de phases

On connaît déjà l'existence des diagrammes de phases, comme les diagrammes (P, T) et (P, V). (Montrer diapo)

Le diagramme (P, T) est composé de trois courbes issues du point triple, généralement de pentes positives (eau et bismuth exceptions).

Au-delà du point critique, la transition liquide vapeur devient continue, il n'y a plus de distinction entre les phases.

On peut également faire l'usage des diagrammes (P, V), très utile dans l'étude quantitative des machines.

Transition : Maintenant qu'on a bien ré-établi les bases, on va s'attaquer à l'étude thermodynamique d'un corps pur sous deux phases.

II Évolution d'un corps pur sous deux phases : cas liquide-solide-vapeur

II.1 Choix des potentiels thermodynamiques

On va étudier un système de masse m sous deux phases 1 et 2 à pression P et T fixées.

Les masses respectives des deux phases sont notées m_1 et m_2 . On va utiliser les titres massiques

$$x_1 = \frac{m_1}{m} \quad \text{et} \quad x_2 = \frac{m_2}{m}$$

pour décrire la composition du système. La conservation de la masse impose

$$x_1 + x_2 = 1.$$

L'état du système dépend donc de 3 variables indépendantes : pression P (externe), température T (externe), fraction molaire x_1 (interne).

Pour une transformation monobare, on a déjà vu que la fonction d'état adaptée est l'enthalpie H . Mais ici on s'intéresse à une transformation monobare et monotherme. On fait l'hypothèse que la pression est uniforme dans le système (on néglige la tension superficielle). On peut montrer que le potentiel thermodynamique adapté est l'enthalpie libre G :

$$G = H - TS.$$

On introduit l'enthalpie libre massique des phases pures $g_1(T, P)$ et $g_2(T, P)$. L'enthalpie étant extensive, elle s'écrit donc

$$\begin{aligned} G(T, P, m; x_1) &= m_1 g_1(T, P) + m_2 g_2(T, P) \\ \Leftrightarrow G(T, P, m; x_1) &= m [x_1 g_1(T, P) + (1 - x_1) g_2(T, P)] \end{aligned}$$

II.2 Condition d'équilibre

À l'équilibre, le potentiel thermodynamique est minimal par rapport à la variable interne, soit

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x_1} \right)_{T, P, m} = m [g_1(T, P) - g_2(T, P)] = 0 \quad \Rightarrow \quad \boxed{g_1(T, P) = g_2(T, P)}$$

Remarques :

- À l'équilibre, T et P ne sont pas indépendantes, donc $P_{\text{eq}} = \Pi(T)$.
- Au point triple, égalité des potentiels g impliquent unicité du couple (T_T, P_T) .
- x_1 n'intervient pas dans la condition d'équilibre. Pour un couple (T, P) correspondant à un équilibre entre des phases, il y a une infinité d'états d'équilibre possibles. L'équilibre est « indifférent ».

Conséquence pour les changements d'état : Transformation réversible réelle (suite d'états d'équilibre). DONC (montrer la courbe obtenue pour l'étain se solidifiant), pour une pression fixée (ici P_{atm}), le changement d'état se fait à la température d'équilibre entre les phases correspondantes!

Et surtout, à température constante, puisque la pression est constante et le changement d'état se fait à l'équilibre. On dit que l'équilibre est **monovariant**. Il ne dépend que d'un paramètre intensif.

Note : le palier obtenu ici est caractéristique d'une transition de phase de premier ordre.

Comparer la valeur de $T_{\text{fus}}^{\text{exp}}$ obtenue avec la valeur tabulée $T_{\text{fus}}^{\text{tab}} = 231,9^\circ\text{C}$.

Si temps, mentionner qu'il faut penser à soustraire l'offset de l'ampli op (peut causer une différence d'une dizaine de degrés).

II.3 Enthalpie de changement d'état

On a déjà vu en première année l'enthalpie massique de changement d'état, ou chaleur latente.

Elle correspond à la chaleur nécessaire pour passer, de façon réversible à T et P constantes, de la phase plus condensée à la phase moins condensée.

La majorité des transitions de phases de premier ordre sont caractérisées par une chaleur latente. Cela signifie qu'elle s'accompagne d'une discontinuité de l'entropie.

En fait, on dit d'une transition de phase qu'elle est **du premier ordre** si l'une des dérivées premières de l'enthalpie libre G est discontinue lors de la transition.

Pour les changements d'état, c'est le cas de $S = -\frac{\partial G}{\partial T}P$.

On va faire une mesure de l'enthalpie massique de vaporisation du diazote par calorimétrie pour avoir un ordre de grandeur de l'énergie impliquée dans les changements d'état (pas l'eau car déjà fait en 1ère année).

MANIP : Mesure de l'enthalpie massique de vaporisation du diazote (voir poly TP).

Bien préciser qu'on regarde d'abord sans chauffer pour évaluer les pertes.

Comparer avec littérature $\Delta_{\text{vap}}H = 196,5 \text{ kJ/kg}$.

Montrer ordre de grandeur, discuter du fait que les changements d'état sont une grosse réserve (ou consommation d'énergie).

II.4 Formule de Clapeyron

L'enthalpie et l'entropie massiques de changement d'état sont reliées l'une à l'autre par la formule suivante :

$$\Delta_{1-2}S(T) = \frac{\Delta_{1-2}H(T)}{T}.$$

On a dit tout à l'heure que si température et pression ne sont pas indépendants à l'équilibre entre phases et que $P = \Pi(T)$ dans ce cas (ce sont les équations des courbes du diagramme TP).

On va montrer que la pente de ces courbes et l'enthalpie massique de changement d'état sont liées.

On considère deux équilibres infiniment proches :

$$g_1(T, \Pi(T)) = g_2(T, \Pi(T))$$

$$g_1(T + dT, \Pi(T + dT)) = g_2(T + dT, \Pi(T + dT))$$

En développant le deuxième cas par rapport à l'accroissement dT :

$$g_1(T + dT, \Pi(T + dT)) = g_1(T, \Pi(T)) + dT \left[\left(\frac{\partial g_1}{\partial T} \right)_P + \left(\frac{\partial g_1}{\partial P} \right)_T \left(\frac{d\Pi}{dT} \right) \right] = g_1(T, \Pi(T)) + dT \left[-s_1 + v_1 \left(\frac{d\Pi}{dT} \right) \right],$$

avec s les entropies massiques et ν les volumes massiques.

En faisant de même avec la deuxième phase et en utilisant les conditions d'équilibre, on déduit la formule de Clapeyron,

$$-s_1 + \nu_1 \frac{d\Pi}{dT} = -s_2 + \nu_2 \frac{d\Pi}{dT} \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{d\Pi}{dT} = \frac{\Delta_{1-2}H(T)}{T(\nu_2 - \nu_1)}}$$

qui donne la pente des courbes d'équilibre du diagramme (T, P).

On pourrait re-mesurer l'enthalpie massique de vaporisation du diazote en utilisant cette fois la relation de Clapeyron. C'est une expérience un peu plus délicate à mettre en place qu'on pourra faire en TP (voir poly TP pour être au point sur la manip).

III Retard aux transitions de phases

Lors de transitions de phase du premier ordre, on peut observer des retards aux transitions.

Il a par exemple déjà été observé de l'eau liquide à -40°C ou à 200°C .

Le carbone peut se présenter sous plusieurs structures cristallines et celle étant stables à pression atmosphérique est le graphite. Le diamant est quant à lui stable à des pressions plus élevées, pourtant, il semble relativement pérenne en bijouterie.

On appelle ces états **métastables**. Une perturbation du système ou un germe d'état stable au cœur d'un état métastable peut suffire à enclencher la transition de phase vers l'état stable dans les conditions extérieures. Le temps de relaxation de ces états peut être plus ou moins long (diamant très long).

On peut observer un retard à la fusion, on parle alors de **surfus** ou de liquide **sous-refroidi** (montrer le phénomène sur la courbe de l'étain si on le voit un peu).

On peut également observer un retard à la vaporisation (liquide **surchauffé**), à la condensation (vapeur **sous-refroidie**)

Transition : On a beaucoup parlé de transition du premier ordre, qui sont à savoir étudier d'un point de vu thermodynamique, mais qu'en est-il des transitions d'ordre plus élevé?

IV Une transition du second ordre

On a dit plus tôt qu'une transition du premier ordre se caractérise par une discontinuité d'une ou plusieurs dérivées premières de l'enthalpie libre G (entropie massique, volume massique, ...).

Lors d'une transition d'ordre plus élevé, les dérivées premières de G sont continues, mais ce sont les dérivées d'ordre supérieur qui présentent des discontinuités, comme la capacité thermique par exemple.

L'entropie étant continue lors de ces transitions, il n'y a pas de chaleur latente de transition.

Exemples :

- Transition liquide-gaz au point critique.
- Transition superfluide de l'hélium liquide (à 2 K) : variation brutale capacité thermique.
- Transition conducteur supraconducteur sans champ magnétique.
- Transition ferromagnétique paramagnétique, qu'on va discuter maintenant.

MANIP : Transition para-ferro (faire si temps sinon montrer la vidéo).

Expliquer comportement au-dessus et en -deçà de la température de Curie T_C .

Pour décrire thermodynamiquement la transition para-ferro, on se sert des observations expérimentales suivantes :

- L'aimantation est une fonction continue de T : $M = M(T)$.
- $M(T < T_C) \neq 0$.

— $M(T \geq T_C) = 0$.

On étudie la transition, au voisinage de laquelle l'aimantation est faible.

Les paramètres extérieurs sont m , P , T et M . m et P sont fixes, on ne va pas s'y intéresser.

La variable interne ici est l'aimantation M (paramètre d'ordre).

Le potentiel thermodynamique est l'enthalpie libre $\bar{G}(T; M)$.

Il n'y a pas de direction privilégiée pour \vec{M} , donc le potentiel doit être une fonction paire de M .

Hypothèse : \bar{G} peut se développer en puissance entières de M autour de 0 :

$$\bar{G}(T; M) = A_0(T) + \frac{1}{2}a(T - T_C)M^2 + \frac{1}{4}bM^4$$

Montrer le potentiel sur diapo.

M_{eq} est l'aimantation qui minimise $\bar{G}(T; M)$. En dérivant $\bar{G}(T; M)$ par rapport à M , on trouve trois solutions :

$$M_{\text{eq}} = 0, \quad M_{\text{eq}} = \pm \sqrt{\frac{a}{b}(T - T_C)}$$

Une seule solution pour $T \geq T_C$: $M = 0$.

Pour $T < T_C$, deux équilibres stables équivalents et un équilibre instable.

On retrouve ce qu'on observe expérimentalement.

Si on dérive \bar{G} par rapport à T pour avoir l'entropie, on constate que celle-ci est continue en T_C mais que sa dérivée ne l'est pas. On a bien une transition du second ordre, sans chaleur latente.

Conclusion

On a vu dans cette leçon qu'il existe différents types de transitions de phase, qui peuvent se distinguer à travers leur comportement vis-à-vis du potentiel thermodynamique G et de ses dérivées.

On s'est principalement intéressés à des transitions de premier ordre avec les changements d'état, qui sont fondamentales pour la compréhension du fonctionnement des machines, mais il en existe bien d'autres et également des transitions d'ordre supérieur, comme l'exemple qu'on a abordé de la transition ferro-para.

Wiki :

« Fait remarquable, des systèmes différents possèdent souvent le même ensemble d'exposants critiques. Ce phénomène est appelé universalité. Par exemple, dans le cas du point critique liquide-gaz, les exposants critiques sont largement indépendants de la composition chimique du fluide. Plus surprenant, les exposants critiques de la transition de phase ferromagnétique sont exactement les mêmes pour tous les aimants uniaxiaux. De tels systèmes sont dits être dans la même classe d'universalité.

L'universalité est une prédiction de la théorie de la transition de phase du groupe de renormalisation, qui indique que les propriétés thermodynamiques d'un système près de la transition dépend seulement d'un petit nombre d'éléments, comme la dimensionnalité et la symétrie, et est insensible aux propriétés sous-jacentes microscopiques du système. »

Petit plus : définition générale d'une transition de phase

Singularité d'une fonction thermodynamique ou de l'une de ses dérivées, frontière dans l'espace des variables intensives, paramètre d'ordre (ρ pour la transition liquide-vapeur, m pour la transition ferro-para), développement du potentiel en puissances du paramètre d'ordre.

8 Phénomènes de transport.

Niveau : L2

Pré-requis :

- 1er et 2nd principe de la thermodynamique
- Thermodynamique à l'équilibre
- Conservation de la masse et de l'énergie
- Mécanique des fluides, loi d'Ohm locale

Biblio :

- Thermodynamique, B. Diu et al., Hermann, 2007
- Technosup Énergétique, Phénomènes de transferts, Transferts diffusifs, convectifs, ondulatoires et couplage des phénomènes, A. Lallemand, Ellipses (ch. 1 pour un catalogue des transferts)
- Physique PC-PC* Tout-en-un, M.-N. Sanz et al., Dunod (5ème édition)
- <http://materiel-physique.ens-lyon.fr/Logiciels/CD%20N%C2%B0%203%20BUP%20DOC%20V%204.0/Disk%201/TEXTES/1999/08191885.PDF> (manip glycérol)

Introduction

Il est fréquent que des grandeurs physiques, scalaires ou vectorielles, comme la masse, l'énergie, la quantité de mouvement, la pression, ... se déplacent dans l'espace. Ces grandeurs sont dites « conservées », ou « conservatives ». En effet, elles sont transférées d'un système ou d'un sous-système à un autre mais elles ne sont ni perdues, ni créées.

On appelle ces déplacements **phénomènes de transport** et ils sont généralement irréversibles.

On s'attachera dans cette leçon à discuter des différents modes de transport et dans quelles conditions on peut les étudier à l'aide de la thermodynamique en étudiant le phénomène de diffusion (rayonnement dans une autre leçon et convection relève de la mécanique des fluides).

I Les phénomènes de transport

I.1 Les différents modes de transport

On peut observer deux grandes catégories de transfert

- Avec support matériel. Au sein des solides et des fluides (liquides et gaz).
- Sans support matériel : rayonnement. Milieux transparents (vide, air, verre) ou semi-opaques (fumées, vapeurs).

Rayonnement : Tout corps émet un rayonnement électromagnétique qui transporte de l'énergie susceptible, entre autres, d'échauffer le corps qui la reçoit.

Avec le modèle du corps noir, le spectre d'émission est continu et dépend de la température du corps. La loi de Wien relie la longueur d'onde pour laquelle le spectre est maximal λ_m et la température T du corps par : $\lambda_m T \sim 2900 \mu\text{m.K}$. Corps humain, $\lambda_m \sim 10 \mu\text{m}$, dans l'IR : on parle de rayonnement thermique. Four à micro-ondes ($\lambda \sim 12 \text{ cm}$).

Convection : (vrai terme = advection mais abus de langage) : transport de la grandeur attachée à des particules de fluide en écoulement, mouvement à l'échelle macroscopique.

On parle de convection naturelle et de convection forcée selon si le fluide est mis en mouvement par un gradient, de température, par exemple, ou si le mouvement est provoqué par une action mécanique.

Exemples de convection naturelle : air au-dessus des radiateurs, homogénéisation dans une casserole.

Exemples de convection forcée : mélange de liquide, ventilation ordinateur ou serveur.

Manip (quali) : Convection naturelle dans un thermosiphon (voir poly TP).

Diffusion : (on parle parfois de conduction) : transport dû à l'agitation thermique des particules, mouvement à l'échelle microscopique. Dans les solides, vibrations : phonons et électrons. Dans les fluides, collisions aléatoires.

1.2 Équilibre thermodynamique local

Jusqu'à présent, on n'a traité en thermodynamique que des systèmes à l'état d'équilibre, les transformations reliant deux équilibres. Mais on n'a jamais suivi la progression au cours du temps d'un système depuis un équilibre initial jusqu'à un équilibre final.

Si on prend l'exemple de deux systèmes séparés à l'équilibre qu'on met en contact thermique, on sait qu'un nouvel équilibre va s'établir et on est capable de quantifier la quantité de chaleur échangée, les températures initiales et finales. Mais si l'énergie totale des deux systèmes reste constante, qu'en est-il de chaque système pris indépendamment?

Au cours de la transformation, que vaut la température du système 1, comment évolue-t-elle?

En fait, les états intermédiaires, hors-équilibre ne peuvent pas être décrits comme on l'a fait jusqu'à présent. L'entropie, la température, le potentiel chimique sont des fonctions qui n'ont de sens que pour un système à l'équilibre!

Pour pouvoir traiter des phénomènes irréversibles, tels que les phénomènes de transport, avec la thermodynamique, il va donc falloir pouvoir se placer dans une situation d'équilibre thermodynamique. On va parler d'**équilibre local**.

On prend l'exemple d'un barreau dont les deux extrémités sont en contact parfait avec des thermostats (montrer diapo). Le barreau ne sera jamais à l'équilibre thermodynamique et on aura continuellement un flux de chaleur.

Si on se rappelle des 3 échelles définies en première année :

- Macroscopique : taille caractéristique = longueur barreau L . Pas d'équilibre.
- Microscopique : taille caractéristique = libre parcours moyen des particules δ .
- Mésoscopique : taille intermédiaire $\delta \ll d \ll L$.

On peut choisir une échelle mésoscopique de telle sorte que la distance caractéristique de variation des grandeurs thermodynamiques d'intérêt (par exemple, ici, T) soit bien plus grande que d .

On peut alors considérer que le système mésoscopique est à l'équilibre thermodynamique local.

Le barreau peut être décrit comme une **succession d'états d'équilibres locaux**.

Conditions pour étudier processus irréversible :

- Équilibre thermodynamique local.
- Écarts à l'équilibre d'ordre linéaire.

II Diffusion

On va s'intéresser ici à la description du phénomène de diffusion, en s'appuyant sur l'exemple de la diffusion de particules, et on généralisera en fin de partie aux transports d'autres quantités.

II.1 Loi de conservation

Dans différents domaines de la physique, on a rencontré des grandeurs conservées, par exemple, la masse, l'énergie, la charge. De telles grandeurs ne peuvent être créées ou détruites et au sein d'un système fermé (ou isolé, selon grandeur), leur variation est nulle.

On se concentre ici sur le transport de particules (molécules ou atomes), donc $\frac{dN}{dt} = 0$.

Pour un système ouvert délimité par la surface S (montrer diapo), des particules peuvent entrer ou sortir en traversant cette surface. On appelle **flux de particules à travers S** le nombre de particules traversant Σ par unité de temps :

$$dN(t) = -\Phi_S(t)dt \quad \Leftrightarrow \quad \frac{dN(t)}{dt} + \Phi_S(t) = 0 \quad (\text{conservation globale}).$$

$\Phi_S(t)$ est algébrique! Positif si particules sortent et négatif si rentrent (dépend de l'orientation de la surface).

On définit le **vecteur densité de courant de particules** $\vec{j}(M, t)$ tel que :

$$\Phi_S(t) = \iint_S \vec{j}(M, t) \cdot d\vec{S}_M.$$

Si on exprime le nombre de particules en fonction de la densité de particules $n(M, t)$:

$$N(t) = \iiint_V n(M, t) dV$$

et qu'on injecte les deux expressions précédentes dans la conservation globale :

$$\begin{aligned} & \frac{d}{dt} \iiint_V n(M, t) dV + \iint_S \vec{j}(M, t) \cdot d\vec{S}_M = 0 \\ \Leftrightarrow & \iiint_V \frac{\partial n(M, t)}{\partial t} dV + \iiint_V \operatorname{div}(\vec{j}(M, t)) dV = 0 \quad \text{or vrai pour tout volume } V, \\ \Leftrightarrow & \boxed{\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} + \operatorname{div}(\vec{j}(M, t)) = 0} \quad (\text{conservation locale}). \end{aligned}$$

On peut ajouter un terme de source dans le cas où des particules viendraient à apparaître ou disparaître. Par exemple, si on s'intéresse à des neutrons lents dans une boîte, ils ont un temps de vie moyen de l'ordre de 15 min et suivent une loi de décroissance exponentielle. On ajoute donc à la loi de conservation un terme de source négatif pour quantifier la disparition des neutrons se désintégrant.

Transition : On voit que pour pouvoir déterminer $\vec{j}(M, t)$ et $n(M, t)$, il nous faut encore 3 équations scalaires ou 1 équation vectorielle les impliquant.

Dans le cas de la convection, les deux sont liées avec la vitesse du fluide $\vec{v}(M, t)$ par la relation $\vec{j}(M, t) = n(M, t) \vec{v}(M, t)$, mais qu'en est-il pour la diffusion?

II.2 Loi de Fick

Dans le cas de la diffusion de particules, cette relation est la **loi de Fick** (loi de la diffusion), qui lie linéairement la densité de courant au gradient de densité :

$$\boxed{\vec{j}(M, t) = -D \operatorname{grad}(n(M, t))},$$

avec D le **coefficient de diffusion** (m^2/s), positif. D dépend de la nature de la particule et du milieu dans lequel elle diffuse.

Montrer diapo ordres de grandeur de D .

La loi de Fick est une loi **phénoménologique** constatée expérimentalement mais non démontrée qui reste valable dans certaines limites (gradients pas trop forts et variation faible dans le temps, milieux isotropes).

II.3 Équation de diffusion

À partir des deux équations précédentes, celle de la conservation, fondamentale et démontrable, et la loi de Fick, phénoménologique, on peut construire une équation aux dérivées partielles pour la densité de particules :

$$\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} = \text{div} \left(D \overrightarrow{\text{grad}}(n(M, t)) \right)$$

$$\Rightarrow \boxed{\frac{\partial n(M, t)}{\partial t} = D \Delta n(M, t)} \quad (\text{équation de la diffusion}).$$

En raisonnant à partir des ordres de grandeur et avec l'équation de la diffusion, on peut établir une relation entre la durée caractéristique T^* des variations temporelles de $n(M, t)$ et la distance caractéristique L^* de ses variations spatiales :

$$\frac{n^*}{T^*} \sim D \frac{n^*}{L^{*2}} \Rightarrow L^* \sim \sqrt{DT^*}.$$

On retrouve une variation caractéristique de la diffusion : **la distance caractéristique d'un phénomène de diffusion est proportionnelle à la racine carrée du temps.**

MANIP : Coefficient de diffusion du glycérol dans l'eau (voir poly TP).

Gradient d'indice optique dû au gradient de concentration. On peut relier l'angle de déviation maximale du faisceau au coefficient de diffusion :

$$\alpha_{\max} = \frac{(n_{\text{gly}} - n_{\text{eau}}) c_0 d}{2\sqrt{\pi D t}}$$

II.4 Phénomènes diffusifs

Il existe d'autres phénomènes régis par une équation de la forme

$$\frac{\partial f(M, t)}{\partial t} = a \Delta f(M, t),$$

avec a positif (en m^2/s).

On parlera alors de **phénomènes diffusifs**. (montrer diapo)

Attention à ne pas confondre l'équation de diffusion avec une équation de propagation (où la dérivée temporelle est seconde!). Dans le cas d'une propagation, si la fonction $f(M, t)$ est solution, alors $f(M, -t)$ l'est aussi. mais pas pour l'équation de la diffusion!

Les phénomènes diffusifs sont donc **irréversibles**!

III Comparaison des modes de transport

Parler du flux conducto-convectif?

Couplage des transferts?

Conclusion

9 Conversion de puissance électromécanique.

Niveau : PCSI/PTSI

Pré-requis :

- Électricité (conventions, notations, schémas)
- Electrostatique, magnétostatique
- Forces de Laplace, induction, auto-induction
- Puissance
- Notions sur les ferromagnétiques

Biblio :

- Électrotechnique, Conversion de puissance, PSI, (Précis Bréal), P. Brenders, L. Douchet, M. Sauzeix
- Physique PSI-PSI* Tout-en-un (Dunod), S. Cardini
- Électrotechnique et énergie électrique, L. Lasne
- Tout-en-un physique, MPSI PCSI PTSI, (Précis Bréal), J. Marteau, P. Brenders, ...
- **BUP 846**

Objectifs : Comprendre la réversibilité de la conversion / Rendement de 1 plus les pertes, importance industrielle colossale.

Introduction

L'induction électromagnétique permet la conversion d'énergie électrique en mécanique et réciproquement.

1821 - Faraday : 1er moteur. 1869 - Gramme : dynamo (génératrice à courant continu)

Conversion de puissance électromécanique est à la base des

- alternateurs (production d'électricité centrales thermiques, nucléaires ou hydrauliques)
- moteurs dans l'industrie, les transports électriques : trains, tramways, métros
- moteurs usage quotidien : électroménager, voiture, téléphones

Ces dispositifs sont des convertisseurs électromécaniques.

DEF Convertisseur électromécanique : Dispositif permettant de convertir l'énergie électrique en énergie mécanique ou inversement à l'aide du phénomène d'induction. Généralement constitué d'un rotor (partie mobile) pouvant tourner autour d'un axe fixe, et d'un stator (partie fixe) entourant le rotor.

D'abord principe du couplage électromécanique, avec un circuit en mouvement dans un champ constant. Puis fonctionnement de la machine à courant continu et démonstration expérimentale.

I Principe de la conversion électromécanique

I.1 Force de Laplace (sur diapo)

Force de Lorentz volumique sur les porteurs de charges :

- $\rho(\vec{v}_p \wedge \vec{B})$: terme \perp au fil, pas d'effet sur le courant.
- $\rho(\vec{v}_c \wedge \vec{B}) = \rho \vec{E}_{em}$: fournit algébriquement de l'énergie au courant, force électromotrice.

Force de Laplace sur le conducteur :

- $\iiint \rho \vec{v}_p \wedge \vec{B} d\tau = \iiint \vec{j} \wedge \vec{B} d\tau = I \vec{\delta l} \wedge \vec{B}$: force \perp au conducteur, fournit algébriquement de l'énergie mécanique quand en mouvement
- $(\vec{v}_c \wedge \vec{B}) \iiint \rho d\tau$: nul car conducteur globalement neutre.

I.2 Couplage électromécanique (sur diapo)

Pas de puissance apportée localement. En découpant en deux termes non nuls :

- $\delta \vec{f}_{Laplace} \cdot \vec{v}_c = \delta p_{méca}$: puissance fournie par la force de Laplace.

— $\vec{I} \vec{E}_{em} \cdot \vec{\delta l} = \delta p_{elec}$: puissance fournie par le champ électromoteur.

On a bien une conversion de puissance électromécanique $P_e = -P_m$.

Remarques : 1) On a négligé les pertes. 2) En pratique, dans les machines, calcul forces de Laplace pas toujours réalisable (pas de champ dans les conducteurs!).

IMPORTANT : La conversion est réversible!

— $P_m > 0$ et $P_e < 0$: Moteur (Électrique vers mécanique)

— $P_e > 0$ et $P_m < 0$: Générateur (Mécanique vers électrique)

Transition : on va voir comment on peut mettre en œuvre cette conversion pour créer un couple électromagnétique

I.3 Spire en rotation dans un champ constant

Attention aux orientations (courant, vecteur surface, convention générateur...)

Spire de surface $S = 2RL$, avec $MP = ON = 2R$ et $MN = OP = L$. Rotation autour de l'axe (Oz) à vitesse $\Omega = \dot{\theta}$. 2 Grandeurs intéressantes à calculer.

Force électromotrice (sur le courant) : Calcul du flux magnétique à travers la spire, puis loi de Faraday (fem induite).

$$\Phi = \iint_{\text{spire}} \vec{B} \cdot \vec{dS} = SB \cos(\theta) \quad \Rightarrow \quad E = -\frac{d\Phi}{dt} = SB \sin(\theta) \Omega$$

Force et moment résultant de Laplace (sur le conducteur) : Par symétrie, résultante nulle, donc existence d'un couple : 2 façons de le calculer (n'en faire qu'une, mentionner l'autre).

1) Calcul de la puissance mécanique s'exerçant sur l'enroulement (égale au produit couple vitesse de rotation) :

$$\begin{aligned} P_m &= C_L \Omega = \int_{\text{spire}} dp = \int_{\text{spire}} \vec{v}_c \cdot \vec{df}_{\text{Laplace}} \\ &= \int_{NM} (R\Omega \vec{e}_\theta) \cdot (Idl \vec{e}_z \wedge B \vec{e}_x) + \int_{PO} (-R\Omega \vec{e}_\theta) \cdot (-Idl \vec{e}_z \wedge B \vec{e}_x) \\ &= R\Omega IBL [\vec{e}_\theta \cdot (\vec{e}_z \wedge \vec{e}_x) - \vec{e}_\theta \cdot (-\vec{e}_z \wedge \vec{e}_x)] = -2RL \cdot IB \sin(\theta) \cdot \Omega \\ &= -S \cdot B \sin(\theta) I \cdot \Omega \\ \Leftrightarrow C_L &= -SB \sin(\theta) I \end{aligned}$$

2) Calcul du moment résultant en utilisant le moment magnétique de la spire :

$$\vec{\Gamma}_{\text{Laplace}} = I \vec{S} \wedge \vec{B} = -SIB \sin(\theta) \vec{e}_z = C_L \vec{e}_z \quad \Leftrightarrow \quad C_L = -SB \sin(\theta) I$$

Remarques :

— $P_e = EI = SB \sin(\theta) \Omega I = -C_L \Omega = -P_m$: on retrouve bien la conversion de puissance.

— $C_L < 0$ ici (car $0 < \theta < \pi$) : opposition à la rotation pour revenir à $\theta = 0$ (équilibre stable).

— Couple homogène à un flux fois un courant : $C_L = k\phi_e I$.

— À $\Omega = \text{cste}$, $\langle C_L \rangle = 0!!!$ Alternativement moteur et résistant.

On voit apparaître la problématique principale des machines : il faut un moyen d'obtenir un couple non nul! Plusieurs solutions possibles :

1) Utiliser un champ inducteur tournant : principe des machines synchrones et asynchrones.

2) Redressement mécanique des courants : en inversant I régulièrement, on inverse les position d'équilibre stable et instable et la machine continue de tourner.

Transition : C'est le principe de la MCC que l'on va aborder maintenant.

II Présentation de la machine à courant continu (MCC)

MCC fait partie des convertisseurs électromécaniques rotatifs réversibles.

Premières à être utilisées massivement dans toutes les gammes de puissance du fait de la simplicité de leur commande en vitesse. Encore présentes dans de nombreuses applications, particulièrement dans l'automobile (démarrateur, refroidisseur, pompe à carburant, essuie-glace, lève-vitre, etc.).

Attention, courant continu ne veut pas dire constant.

Une MCC utilise :

- les forces de Laplace dans le dispositif mécanique
- les phénomènes d'induction électromagnétique dans le dispositif électrique.

II.1 Structure

Hypothèses de travail :

- Matériau du stator et du rotor linéaire de perméabilité relative infinie (pas d'effet de saturation)
- Machine à pôles lisses : entrefer d'épaisseur constante
- Machine bipolaire

Éléments de la machine :

- Stator : partie fixe. Porte le circuit inducteur. Parties saillantes permettant de créer les pôles magnétiques.
- Circuit inducteur. Source du champ magnétique dans la machine. Aimants permanents (pour des machines de faible puissance, qq W, en robotique par exemple) ou circuit bobiné (contrôle machine plus souple et puissances jusqu'à qq 10 MW). Génère un champ radial dans l'entrefer.
- Rotor : partie mobile. Porte le circuit induit. Cyindrique d'axe de rotation (Oz).
- Circuit induit. Spires rectangulaires autour du rotor. En fonctionnement moteur, alimenté par un courant I continu.
- Entrefer. Espacement entre le stator et le rotor.
- Collecteur. Dispositif permettant d'imposer un sens de courant pour le circuit induit selon le coté du plan (γOz) duquel il se trouve.

II.2 Principe de fonctionnement

Champ magnétique radial dans l'entrefer. On considère une seule spire.

Lorsqu'elle est en rotation, elle subit un couple des forces de Laplace et est le siège d'une fem induite, comme on l'a vu dans la partie précédente.

Avec un courant I constant dans l'induit, $C_F < 0$ pour $\theta > 0$ ET $C_F > 0$ pour $\theta < 0 \rightarrow$ Moyenne nulle!

Pour éviter ce changement de sens, les spires du rotor sont connectées à l'alimentation par un collecteur (montrer photo ou vraie machine pour montrer la complexité).

Collecteur : ensemble de lames conductrices, isolées entre elles. Chaque lame est fixée à une extrémité de spire (pour une spire : 2 lames).

Le contact entre les lames et l'alimentation du circuit est assuré par des conducteurs fixes appelés balais. Le frottement entre balais et collecteur font des balais les pièces sensibles des MCC, sujettes à une usure et nécessitant des remplacements réguliers (exemple, entretien environ tous les 300 000 km pour le TGV Paris-Sud-Est installé en 1981).

Avec l'inversion du courant, la position d'équilibre stable et instable de la spire sont continuellement inversées pour que le couple soit toujours dans le même sens.

Remarque : En pratique, avec 1 spire, axe polaire du circuit rotorique oscille. Pour annuler cette oscillation, on multiplie le nombre de spires/lames du collecteur pour avoir une répartition de courant indépendante de la position du rotor.

III Fonctionnement d'une MCC à excitation indépendante

Plusieurs types de couplage possible pour les MCC : excitation série, composée, parallèle, indépendante. On se consacre ici à l'excitation indépendante, dont on va développer les équations et vérifier les caractéristiques expérimentalement.

MANIP : Présenter le banc d'essai. Inducteur = aimant permanent. Une MCC joue le rôle de moteur et l'autre de génératrice.

III.1 Équations de fonctionnement moteur

Couple électromagnétique : On reprend les résultats de la partie 1, mais avec un champ radial. Pour N spires, le couple des forces de Laplace pour le moteur est :

$$C_{\text{méca}} = NSIB \quad \Rightarrow \quad C_{\text{méca}} = k\phi I$$

La grandeur contrôlant le couple électromagnétique est le courant d'induit I !

MANIP : Montrer graphe affine $C_{\text{méca}}(I)$. Préciser qu'on mesure le couple utile, donc pertes par rapport au couple mécanique, $C_U = C_{\text{méca}} - C_{\text{pertes}}$. Extraire une valeur de $k\phi$.

Pertes dues aux frottements, pertes fer, et entre puissance fournie et puissance électromotrice, perte Joule. (montrer diapo évolution puissance). Donner la formule du rendement.

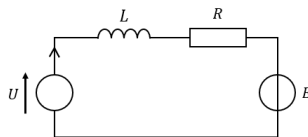
Force électromotrice : On part du principe de la conversion de puissance pour exprimer la fem induite du moteur :

$$P_m + P_e = 0 \quad \Leftrightarrow \quad C_{\text{méca}}\Omega + EI = 0 \quad \Leftrightarrow \quad E = k\phi\Omega$$

MANIP : Montrer graphe linéaire $E = f(\Omega)$ (fait en utilisant la génératrice comme moteur). Si temps rajouter une mesure. Extraire la valeur de $k\phi$, la comparer à la précédente (moins d'incertitudes sur celle-ci).

Relation vitesse / couple On va maintenant s'intéresser à l'une des caractéristiques d'intérêt des MCC, la dépendance entre couple utile et vitesse de rotation.

On dessiner le schéma électrique équivalent de l'induit du moteur.



En pratique, on peut tirer 2 équations différentielles couplées du courant d'induit I et de la vitesse de rotation Ω , qui viennent de la loi des mailles et du théorème du moment cinétique. Mais à vitesse et courant constant, équations simples.

La loi des mailles à l'induit donne (I constant, R résistance de l'induit) :

$$U = RI + E = RI + k\phi\Omega$$

MANIP : Montrer (si temps) graphe affine $U = f(\Omega)$. Commenter sur la facilité de contrôle de Ω avec la U (longtemps l'avantage des MCC).

Des précédentes équation découle la relation caractéristique entre couple utile et vitesse d'une MCC :

$$\Omega = \frac{k\phi U - RC_{\text{pertes}}}{(k\phi)^2} - \frac{R}{(k\phi)^2} C_U$$

MANIP : Faire une mesure (si temps). Expliquer qu'on fait varier le couple utile en ajoutant une résistance de charge (voir poly TP). Montrer le graphe $\Omega = f(C_U)$. Commenter le quasi-découplage entre

couple et vitesse de rotation.

C'est le gros avantage des MCC : vitesse et couple peu dépendants. Dépendance d'autant plus faible si $k\phi$ grand et faible résistance d'induit (ce qu'on cherche donc à avoir).

On peut également calculer le rendement de notre MCC (puissance utile / fournie) :

$$\eta = \frac{P_U}{P_e} = \frac{C_U \Omega}{UI} \text{ dans le cas de notre moteur.} \quad (1.1)$$

Montrer évolution rendement en fonction couple utile s'imesures faites en préparation.

MCC peuvent avoir des rendements jusqu'à 80% à 90%.

III.2 Réversibilité : fonctionnement générateur

En génératrice, $EI < 0$, la machine reçoit de la puissance mécanique et fournit de la puissance électrique. Les équations sont très similaires, avec quelques changements de signes, pour le couple mécanique et la fem entre autres.

On peut définir 4 quadrants de fonctionnements pour la MCC dépendant du couple et de la vitesse de rotation (voir diapo).

Conclusion

Énormément de choses à dire et de montages à faire avec les MCC, qui seront abordées plus en détail en 2ème année. On peut étudier leur démarrage, leur régime transitoire, leur fonctionnement en régime dynamique, ou avec un hacheur...

Autres types de machines pour avoir un couple moyen non nul : asynchrone, synchrone, ...

La MS sera abordée en 2ème année car compréhension complète nécessite connaissances plus poussées sur ferromagnétiques.

En pratique, MCC de moins en moins utilisée car souvent plus coûteuse que les autres types de machines.

Présente encore quand même dans de nombreux domaines, comme l'automobile (très nombreux accessoires).

Principe du moteur universel (stator et rotor alimentés en série) dans les aspirateurs, mixeurs, tambours lave-linge, perceuses, scies circulaires, etc... : faible durée de vie et rendement médiocre, mais ok pour usage intermittent.

10 Induction électromagnétique.

Niveau : L2, (MPSI, PCSI, PTSI)

Pré-requis :

- Électrostatique et magnétostatique (solénoïde infini)
- Équations de Maxwell
- ARQS
- Force de Laplace, force de Lorentz
- Loi d'Ohm locale
- Notations complexes

Biblio :

- 51 leçons de l'agrégation externe de sciences physiques corrigées et commentées, Th. Meyer
- Tout-en-un physique, MPSI PCSI PTSI, (Précis Bréal), J. Marteau, P. Brenders, ...
- Physique MPSI PCSI PTSI, Tout-en-un, (Vuibert Prépas), M. Cavelier, J. Cubizolles, ...

Introduction

1820 : Oersted montre qu'un courant électrique génère un champ magnétique.

Tentatives pour mettre en évidence l'effet inverse, production d'un courant électrique avec un champ magnétique, mais infructueuses.

1831 : Faraday découvre le phénomène d'induction, c'est-à-dire que c'est la variation de flux magnétique qui est à l'origine de l'apparition de courants.

Aujourd'hui, l'induction est un phénomène exploité dans de nombreuses applications : moteurs, transformateurs, système de freinage, plaques de cuisson, etc., donc important de comprendre ce phénomène physique et les lois qui le régissent.

MANIP quali : poly induction II.1.2

Apparition d'un courant dans la bobine. Plus on bouge l'aimant vite, plus le courant est fort.

Est-ce qu'on peut quantifier le phénomène ?

Dans un premier temps, énoncer lois de l'induction.

Puis les concepts d'inductances propres et mutuelles.

Pour conclure, on s'arrêtera sur une application de ce phénomène, le transformateur idéal.

I Lois de l'induction

I.1 Flux du champ magnétique

Avant de donner les lois de l'induction, introduction du flux de champ magnétique.

Équivalent à débit de champ magnétique. Unité = weber ($\text{Wb} = \text{T} \cdot \text{m}^2$).

Le flux se calcule toujours avec une surface orientée (schéma).

Si surface fermée, \vec{dS} vers l'extérieur.

Si surface ouverte, orientation arbitraire, généralement en fonction du sens du courant (règle de la main droite).

Cas champ uniforme circuit plan :

$$\Phi = \vec{B} \cdot \vec{S}$$

Cas champ non-uniforme ou circuit non plan :

$$\Phi = \iint_{\Sigma} \vec{B} \cdot \vec{dS}$$

II Loi de Faraday

Circuit \mathcal{C} fermé, orienté s'appuyant sur surface Σ traversé par un flux magnétique ϕ .

Toute variation de flux provoque l'apparition d'une fém induite e :

$$e = - \frac{d\phi}{dt}$$

Remarques :

- Fém (V) orientée dans le sens choisi positif : convention générateur.
- Deux origine possibles pour e : Circuit fixe dans un champ variable (induction de Neumann, induction motionnelle) OU circuit mobile dans champ stationnaire (induction de Lorentz). En pratique, combinaison des deux.
- Les deux se rejoignent à travers un changement de référentiel, mais besoin d'outils plus avancés (relativité restreinte, transformation de Lorentz).
- Cas général : $e = \oint - \frac{\partial \vec{A}}{\partial t} + \vec{v} \wedge \vec{B}$.

On montre la loi de Faraday avec une petite expérience :

MANIP quantitative : poly TP induction II.3.1 (montage), II.3.3 (montrer $e_{\text{eff}} \propto B_{\text{eff}}$).

Transition : D'où vient le signe – dans la loi de Faraday?

III Loi de modération de Lenz

Les phénomènes d'induction s'opposent par leurs effets à la cause qui leur donne naissance.

IV Circuit fixe dans un champ variable

IV.1 Auto-induction

On parle d'auto-induction dans le flux magnétique à l'origine de l'induction dans un circuit est créé par le circuit lui-même.

Flux propre ϕ_p = flux magnétique traversant le circuit créé par le circuit lui-même.

Flux propre proportionnel à l'intensité i dans le circuit :

$$\phi_p = Li$$

avec L l'inductance propre, en henry (H). L ne dépend que de la forme du circuit, toujours positive.

Aussi appelée "self", "inductance". $L \propto N^2$.

Fém d'auto-induction :

$$e = - \frac{d\phi_p}{dt} = -L \frac{di}{dt}$$

Deux représentations possibles : fém en convention générateur, inductance idéale en récepteur.

Mesure de L avec retard à l'établissement du courant dans circuit RL.

IV.2 Mutuelle induction

Schéma deux circuits orientés. Lignes de champ.

MANIP quali si temps : deux bobines Leybold l'une sur l'autre, une alimentée par GBF sinus, les deux visualisées à l'oscillo. Observations : même fréquence, amplitude dépend position.

De la même façon que pour l'inductance propre, flux proportionnel au courant d'induction :

$$\phi_{1 \rightarrow 2} = M_{1 \rightarrow 2} i_1$$

$$\phi_{2 \rightarrow 1} = M_{2 \rightarrow 1} i_2$$

On peut en réalité montrer $M_{1 \rightarrow 2} = M_{2 \rightarrow 1} = M$ coefficient d'inductance mutuelle (H). Signe dépend des orientations des circuits (arbitraires).

Appelée simplement "mutuelle". $M \propto N_1 N_2$.

Montrer schéma équivalent électrique 2 bobines. $M^2 \leq L_1 L_2$.

Transition : Selon les applications, on va vouloir un couplage plus ou moins fort. Application de la vie courante : le transformateur.

V Application : le transformateur parfait

Transformateur = ensemble de deux bobines agencées de façon à maximiser le couplage magnétique entre elles.

Quadripôle : entrée de tension au circuit primaire, sortie de tension au circuit secondaire.

Matériau ferromagnétique doux pour conduire le flux magnétique.

Transfo parfait / idéal : influence totale entre les bobines = flux magnétique entièrement canalisé dans le ferro.

$$L_1 = k N_1$$

$$L_2 = k N_2$$

$$M = k N_1 N_2$$

En pratique, pour des bobines, effet inductif largement dominant (effet résistif négligé).

$$\begin{aligned} u_1 &= L_1 \frac{di_1}{dt} + M \frac{di_2}{dt} \\ u_2 &= M \frac{di_1}{dt} + L_2 \frac{di_2}{dt} \end{aligned}$$

Cas du régime sinusoïdal à la pulsation ω .

Passage à la notation complexe et on remplace L_1 , L_2 et M par leurs expressions :

$$\begin{aligned} \underline{u}_1 &= j k N_1^2 \omega \underline{i}_1 + j k N_1 N_2 \omega \underline{i}_2 = N_1 [j k \omega (N_1 \underline{i}_1 + N_2 \underline{i}_2)] \\ \underline{u}_2 &= j k N_1 N_2 \omega \underline{i}_1 + j k N_2^2 \omega \underline{i}_2 = N_2 [j k \omega (N_1 \underline{i}_1 + N_2 \underline{i}_2)] \end{aligned}$$

Pour un transformateur idéal,

$$\boxed{\frac{\underline{u}_2}{\underline{u}_1} = \frac{N_2}{N_1}}$$

Remarques :

- En pratique, le transfo idéal n'existe pas (pertes Joules et fer).
- Nombreuses utilisations du transformateur. Élévation de tension pour le transport électrique (limitation des pertes). Abaissement pour le réseau domestique (alimentation électroménager, ordinateur, etc.)

Conclusion

On a introduit aujourd'hui les lois qui régissent le phénomène d'induction et discuté du cas de l'induction de Neumann, avec des circuits fixes et un champ magnétique variable. Une prochaine leçon pourrait être consacrée à l'induction de Lorentz, avec l'application des rails de Laplace, du haut-parleur

électrodynamique ou d'une spire/bobine en rotation.

Phénomènes d'induction ont de nombreuses applications : moteurs, transformateurs, plaque à induction, freinage par courants de Foucault, etc.

L'approximation du circuit filiforme n'est pas toujours valide, auquel cas modélisation plus valable mais phénomènes restent les mêmes.

si on a le temps, expérience de conclusion avec courants de Foucault : chute d'un aimant dans une corne en métal ([vidéo](#)).

VI Questions et commentaires

11 Rétroaction et oscillations.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

12 Traitement d'un signal. Étude spectrale.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

13 Ondes progressives, ondes stationnaires.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

14 Ondes acoustiques.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

15 Propagation guidée des ondes.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

16 Microscopies optiques.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

17 Interférences à deux ondes en optique.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

18 Interférométrie à division d'amplitude.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

19 Diffraction de Fraunhofer.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

20 Diffraction par des structures périodiques.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

21 Absorption et émission de la lumière.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

22 Propriétés macroscopiques des corps ferromagnétiques.

Niveau : Licence

Pré-requis :

- Équations de Maxwell dans un milieu matériel
- Induction
- Modèle microscopique du magnétisme, dipôles magnétiques
- Paramagnétisme, diamagnétisme

Biblio :

- Électromagnétique fondements et applications, J.-Ph. Pérez (ch.26)
- 51 leçons de l'agrégation externe de sciences physiques corrigées et commentées, Th. Meyer
- Chaîne youtube E-Learning Physique, cours sur la conversion de puissance, Ch.1 Milieux ferromagnétiques
- Magnetism and magnetic materials, J. M. D. Coey (approfondir applications et culture G)

Introduction

Matériaux utilisés dans des centaines d'applications dans l'industrie et la recherche (moteurs, transformateurs, aimants, blindages magnétiques, stockage d'information...).

Propriétés très particulières (aimants permanents), matériaux connus depuis l'Antiquité mais comportement complètement compris tardivement.

- 1820 - Démonstration lien entre circulation de courant et champ magnétique, par Oersted (Danemark). Suivi par la démonstration de l'équivalence entre bobine et aimant, par Ampère.
- 1907 - Théorie du champ moléculaire de Weiss : explication de la perte des propriétés ferromagnétiques au-delà d'une certaine température.
- 1929 - Heisenberg montre que les interactions responsables du ferromagnétisme sont électrostatiques

A retenir : Découverte et exploitation des propriétés des ferro doivent énormément à l'industrie.

La compréhension de ces propriétés n'a été atteinte qu'avec l'avènement de la quantique au XXème siècle, ce qui a ensuite permis ensuite à l'industrie de développer de nouvelles applications spectaculaires (spin-tronique).

I Qu'est-ce qu'un matériau ferromagnétique

I.1 Rappels de magnétisme

Champ magnétique / induction \vec{B} : ($T = \text{kg} \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{A}^{-1}$)

Maxwell-Ampère : $\vec{\text{rot}}(\vec{B}) = \mu_0 (\vec{j}_{\text{libres}} + \vec{j}_m)$

Théorème d'Ampère : $\oint_C \vec{B} \cdot d\vec{l} = \mu_0 (I_{\text{libres}} + I_{\text{liés}})$

En pratique, courants liés difficiles à estimer.

Vecteur aimantation \vec{M} : ($\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$) Densité volumique de moment magnétique.

$$\vec{\text{rot}}(\vec{M}) = \vec{j}_m$$

Champ d'excitation magnétique \vec{H} : ($\text{A} \cdot \text{m}^{-1}$) Champ lié à des grandeurs plus faciles à mesurer.

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M}$$

Nouvelle version du théorème d'Ampère pour le champ \vec{H} :

$$\oint_C \vec{H} \cdot d\vec{l} = I_{\text{libres}}$$

I.2 Corps ferromagnétiques

MANIP (quali) : Comportement particulier des ferromagnétiques par rapport à une excitation magnétique (schéma diapo).

On alimente un solénoïde avec une alim de courant continu et on approche un noyau ferromagnétique.

On mesure le champ au voisinage avec un teslamètre.

On coupe ensuite l'alimentation de la bobine.

Observations :

- Noyau attiré par solénoïde. S'immobilise dans la zone de champ la plus intense (similitude paramagnétisme).
- Champ magnétique au voisinage du système multiplié par plusieurs OdG (similitude paramagnétisme).
- Sans excitation extérieure, un champ magnétique subsiste autour du noyau. Il a été aimanté.

On en arrive à une définition pour les corps ferromagnétiques : **DEF Ferromagnétique :** Corps pouvant s'aimanter et capable de conserver une aimantation en champ nul.

Corps condensés (solides) : propriété découlant des interactions cristallines.

Corps composés d'éléments paramagnétiques (les composants individuels du corps condensé ont déjà la capacité de s'aimanter).

Exemples : (sur diapo)

- Corps simples : Fe, Co, Ni, terres-rares (scandium, yttrium, 15 lanthanides)
- Alliages : Alnico, ticonal, Alliage de Heussler (Cu, Mn, Al), permalloy, mumétal, ...
- Corps composés : ferrites (MOFe_2O_3), oxydes métalliques (CrO_2), ...

I.3 Température de Curie

Grandeur déjà abordée avec para et dia : susceptibilité magnétique χ_m : capacité à modifier \vec{B} , à canaliser les lignes de champs.

- Diamagnétiques : $\chi_m \sim -10^{-5}$ constante.
- Paramagnétiques : $\chi_m \sim 10^{-3} \propto C/T$ (C cste de Curie du matériau).
- Ferromagnétiques : ???

Le comportement des ferro étant similaire à celui des para selon certains aspect, on va regarder si la température a une influence sur le comportement des ferro.

MANIP (en vidéo) : Expérience du clou <https://youtu.be/dtmgpy8gxao?t=25>.

Observations : au-delà d'une certaine température T_C , détachement de la tige de l'aimant.

En pratique, comportement paramagnétique au dessus de T_C : $\chi_m = C/(T - T_C)$. En dessous de T_C , pas d'expression simple pour χ_m mais OdG très grand : $\chi_m \sim 10^{3-5}$. **Exemples :** T_C très variable selon les matériaux (montrer diapo).

Transition : On va voir maintenant pourquoi il n'existe pas d'expression simple pour χ_m , qui permet de faire le lien entre H, B et M.

II Phénomène d'hystérésis

On va s'aider de réalisations de montages pour illustrer et comprendre la relation entre $H(t)$ et $B(t)$ dans un matériau ferromagnétique.

II.1 Courbe de première aimantation

MANIP (quantitative) : Courbe de première aimantation d'un transformateur (voir poly TP et diapo) On alimente le primaire d'un transformateur avec une source continue variable.

Au secondaire, on réalise un pont diviseur de tension pour ne pas saturer la carte d'acquisition.

Mesure de H(t) : Théorème d'Ampère sur le transformateur.

$$\oint \vec{H} \cdot d\vec{l} = I_{\text{enlacés}}$$

$$Hl = N_1 i_1 + N_2 i_2 \simeq N_1 i_1$$

$$H(t) = \frac{2N_1}{lR_1} U_X(t)$$

Mesure de B(t) : Loi de Faraday et loi des mailles au secondaire.

$$V = \frac{d\Phi}{dt} = \frac{d}{dt} (N_2 S B)$$

$$B(t) = \frac{1}{N_2 S} \int_0^t V(t) dt$$

$$B(t) = \frac{R_2 + R_3}{N_2 S R_3} \int_0^t U_Y(t) dt$$

On augmente lentement la tension et on récupère sur ordinateur les valeurs des tensions U_X et U_Y .
Montrer la courbe et commenter son allure (on rappelle que $B = \mu_0(H + M)$) :

- 1ère partie linéaire
- Augmentation très forte de B
- Atteinte d'un pallier de saturation pour M, et on retrouve une relation linéaire pour B

Si on fait le point et qu'on revient sur la comparaison avec les diamagnétiques et paramagnétiques :

Relation non linéaire entre B et H pour les ferromagnétiques.

On peut encadrer μ avec μ_{max} et μ_{min} pour avoir un ordre de grandeur (le faire). On retrouve bien quelque chose de très supérieur aux matériaux paramagnétiques (montrer OdG sur diapo).

Ce qui se passe dans les ferromagnétiques, c'est que du fait de la très haute susceptibilité magnétique, les lignes de champ vont être très efficacement canalisées dans le matériau, ce qui permet, comme on le verra plus tard, de développer de nombreuses applications des ferromagnétiques.

II.2 Cycle d'hystérésis

(Attention, penser à désaimanter le matériau si on repart de zéro!)

MANIP quantitative : Cycle d'hystérésis statique du transformateur.

Si on reprend le montage et qu'on continue de faire varier la tension en l'abaissant jusqu'à -30 V puis en la remontant jusqu'à 30 V, on voit que le trajet retour B(H) est différent de l'aller. Le champ B (ou l'aimantation M) est en retard par rapport à H. C'est une **hystérésis**.

Observations :

- Aimantation de saturation (la mesurer)
- Pour $H = 0$, B et $M \neq 0$: aimantation rémanente M_r (la mesurer)
- Pour avoir $B = 0$, il faut appliquer un champ coercitif H_c (le mesurer)
- Remarque : On peut aussi faire le montage en alternatif en remplaçant l'alimentation continue par un alternostat (le faire si temps, sinon montrer vidéo <https://youtu.be/THX6fIHuVVk?t=737>).
- $\mathcal{A}_{\text{dynamique}} > \mathcal{A}_{\text{statique}}$ dû à ce qu'on appelle les pertes fer

II.3 Ferromagnétiques durs/doux

Le cycle d'hystérésis va nous permettre de classer les matériaux ferromagnétiques en deux catégories.

Ferromagnétiques durs Cycle très large. $H_c \sim 50 - 1500$ kA/m. $B_r \sim 0,2 - 1,3$ T. Difficiles à désaimanter. Champ à saturation fort : jusqu'à 10 T.

Exemples (montrer diapo). **Applications :** recherche, moteurs, IRM, générateurs, microphones, guidage de faisceaux, magnétométrie, etc.

Ferromagnétiques doux Cycle étroit, quasiment confondu avec la courbe de 1ère aimantation. H_c et B_r faibles. Quasi-linéarité au centre : $B = \mu_0 \mu_r H$. **Exemples** (montrer diapo). **Applications** : Transformateurs, moteurs, générateurs, inducteurs, barres d'antennes, blindages magnétiques, etc.

II.4 Pertes - Étude énergétique

Ne faire cette partie que si on a le temps ! Sinon à discuter pendant les questions.

En physique, hystérésis implique dissipation d'énergie. Il y a forcément des pertes quelque part. On va discuter des pertes en s'appuyant sur l'exemple de notre montage.

On applique la loi d'Ohm généralisée au primaire et qu'on calcule la puissance consommée :

$$\begin{aligned} P_1 &= U_1 i_1 = R - 1 i_1^2 - e_1 i_1 \\ e_1 &= -\frac{d\phi_1}{dt} = -N_1 S \frac{dB}{dt} = \frac{lSH}{i_1} \frac{dB}{dt} \\ \Rightarrow P_1 dt &= R_1 i_1^2 dt + lSH dB \\ \langle P_1 \rangle &= \frac{R_1}{T} \int_0^T i_1^2 dt + \frac{V}{T} \int_0^T H dB \\ \langle P_1 \rangle &= \langle P_{\text{Joule}} \rangle + \langle P_{\text{Fer}} \rangle \end{aligned}$$

On reconnaît les pertes Joules perdues dans le bobinages. Ces pertes sont difficiles à minimiser car on veut généralement une bonne conductivité pour le bobinage.

On voit que le cycle de l'hystérésis va donc représenter les pertes fer. Ces pertes fer se décomposent en deux contributions :

- Pertes hystérésis, aire du cycle en régime quasi-statique. Correspondent au déplacement irréversibles des parois de Bloch. $\propto V, f, \mathcal{A}$. Minimisation par choix de matériau à cycle étroit (doux).
- Courants de Foucault, en régime dynamique. Effet Joule des courants induits locaux dans le volume du matériau ferro. $\propto f^2, \sigma$. Minimisation par feuilletage et augmentation résistivité.

Transition : On a fait le tour des propriétés macroscopiques des ferromagnétiques. Voyons maintenant comment on peut les utiliser.

III Applications : circuits magnétiques

Avec les ferromagnétiques, puisque ceux-ci canalisent les lignes de champ, on peut créer des circuits magnétiques.

On peut les associer à des circuits électriques ou non.

DEF entrefer : Zone non ferromagnétique d'un circuit magnétique. Généralement la zone où on souhaite obtenir un champ intense.

On peut faire l'analogie avec les circuits électriques, dans lesquels on fait circuler le flux de \vec{j} , i . Dans circuit magnétique, flux de \vec{B} , ϕ .

III.1 Aimants permanents

Hypothèses : fer doux linéaire de perméabilité magnétique relative infinie (pas de fuite de flux)

On crée un circuit en reliant un aimant à du fer doux et on laisse un entrefer d'épaisseur e .

Conservation du flux :

$$B_m S_m = B_d S_d = B_e S_e$$

Théorème d'Ampère :

$$H_m l_m + H_d l_d + H_e e = 0$$

et

$$B_d = \mu_0 \mu_r H_d$$

$$B_e = \mu_0 H_e$$

Donc

$$H_m = -\frac{H_d l_d + H_e e}{l_m} = -\left(\frac{l_d S_e}{l_m \mu_r S_d} + \frac{e}{l_m}\right) \frac{B_e}{\mu_0} \simeq \frac{e B_e}{l_m \mu_0}$$
$$\Rightarrow B_m = -\frac{V_e l_m^2}{V_m e^2} \mu_0 H_m \quad \text{Droite d'entrefer}$$

Au point de fonctionnement, le produit $B_m H_m$ est maximal. Or $B_m H_m = -\frac{B_e^2 V_e}{\mu_0 V_m}$, donc $|B_e|$ est maximal. On veut le champ le plus intense possible dans l'entrefer. Le choix du point de fonctionnement détermine donc la géométrie du circuit.

III.2 Électroaimant - principe de l'aimant de levage

Hypothèses :

- Section traversée par le flux magnétique constante
- Fuites magnétiques négligeables
- Lignes de champ quasi-parallèles dans l'entrefer
- Ferro doux, zones linéaires

Appliquer la conservation du flux et le théorème d'Ampère, puis exprimer le flux en fonction du courant. On identifie l'inductance du circuit.

On peut calculer l'énergie magnétique et de là, en déduire la force d'attraction qui s'exerce sur la pièce du bas.

Conclusion

On a discuté des propriétés très particulières des matériaux ferromagnétiques, qui permettent d'en faire des usages uniques.

Les points à retenir sont l'existence d'une aimantation spontanée et d'un champ rémanent, le parcours du cycle d'hystérésis, et la perte des propriétés ferro au-delà d'une certaine température.

Les matériaux ferromagnétiques sont très présents dans l'industrie.

Ils représentent par an plus de 6 milliards de dollars pour les ferro durs, et plus de 10 milliards de dollars pour les ferro doux.

Les domaines d'applications sont extrêmement variés, dans l'industrie, le médical, la recherche, le stockage d'information, etc.

23 Mécanismes de la conduction électrique dans les solides.

Niveau : Licence 3

Pré-requis :

- Mécanique, fluide visqueux
- Électromagnétisme, loi d'Ohm locale
- Physique statistique, distribution de Fermi-Dirac
- Mécanique quantique, principe d'exclusion de Pauli, Schrödinger indépendante du temps
- Cristallographie, réseau réciproque, première zone de Brillouin

Biblio :

- Physique des solides, N. W. Ashcroft, N. D. Mermin
- Physique des électrons dans les solides, Henri Alloul
- Chimie des matériaux inorganiques, André Durupthy, et al. (bien expliqué!)
- Électromagnétique fondements et applications, J.-Ph. Pérez
- Physique des matériaux, Yves Quéré

Introduction

Les solides ont la propriété de laisser circuler les charges sur des distances macroscopiques, ce qui donne lieu à des courants électriques.

Quand un champ électrique \vec{E} est à l'origine du courant, on parle de **conduction électrique**.

La grandeur qui caractérise l'aptitude d'un matériau à conduire l'électricité est la **conductivité** σ .

1827 : loi d'Ohm établie $I = U/R$

Loi expérimentale à l'échelle macro

Relie courant produit à la tension d'origine

Loi constitutive valable dans un grand nombre de cas $10^{-12} < \sigma < 10^8 \text{ S/m}$

Question

- Comment expliquer la loi d'Ohm à l'échelle microscopique?
- Comment expliquer les différences de conductivités des solides?

Premier temps : modèle classique et ses limites, puis la quantification de ce modèle classique, et enfin un modèle quantique plus réaliste.

I Approche classique : gaz d'électrons libres

I.1 Modèle de Drude

1897 : découverte de l'électron par Thomson.

1900 : Drude a l'idée d'un modèle de transport des électrons dans les solides (les métaux) s'appuyant sur la théorie cinétique des gaz pour expliquer la conduction électrique.

Ce modèle s'appuie sur plusieurs hypothèses. La première définit les électrons impliqués dans la conduction. Les suivantes déterminent le comportement desdits électrons :

- Les électrons se déplaçant sont les électrons de valence = électrons de conduction. Ils peuvent se déplacer librement dans la limite des parois du métal. Les ions positifs sont fixes car massifs.
- Électrons indépendants : pas d'interaction entre les électrons.
- Électrons libres : pas d'interaction locale entre les ions et les électrons. Un potentiel attractif global constant modélise la barrière des parois.
- Les collisions sont, comme en théorie cinétique des gaz, instantanées et modifie la vitesse abruptement. Hypothèse de Drude : collision avec les ions du réseau (en réalité faux).
- La probabilité de collision par unité de temps est $1/\tau$, τ temps de relaxation. Par définition, τ est le temps moyen entre deux collisions.

- Les électrons sont à l'équilibre thermique du fait des collisions avec leur environnement. La vitesse après une collision n'est pas liée à la vitesse avant la collision et obéit à une distribution de Maxwell-Boltzmann.

Mise en équation du mouvement des électrons si on applique un champ électrique \vec{E} : 2 approches (n'en traiter qu'une).

Approche phénoménologique On identifie le gaz d'électrons soumis à la force de Laplace à un fluide visqueux. Les collisions sont représentées par une force de frottement fluide. Les forces volumiques s'exerçant sur le gaz/fluide sont :

$$\frac{d\vec{f}}{dV} = -\alpha n \vec{v}_d \quad \text{et} \quad \frac{d\vec{F}}{dV} = -en \vec{E}$$

avec v_d vitesse de dérive (vitesse moyenne) et n densité électronique. m masse électron. PFD sur un élément de volume :

$$nm \frac{d\vec{v}_d}{dt} = -en \vec{E} - \alpha n \vec{v}_d$$

$$\frac{d\vec{v}_d}{dt} = -\frac{e}{m} \vec{E} - \frac{1}{\tau^*} \vec{v}_d \quad \text{en posant } \alpha = \frac{m}{\tau^*}$$

En régime stationnaire, on trouve

$$\vec{v}_d = -\frac{e\tau^*}{m} \vec{E}$$

Approche statistique On applique le PFD à un électron entre 2 collisions et on accède à la vitesse de dérive du gaz en faisant une moyenne statistique.

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \vec{E} \Rightarrow m(\vec{v}_{i+1} - \vec{v}_i) = -e \vec{E} (t_{i+1} - t_i)$$

$$m \langle \vec{v}_{i+1} - \vec{v}_i \rangle = -e \vec{E} \langle t_{i+1} - t_i \rangle \Leftrightarrow \vec{v}_d = -\frac{e\tau}{m} \vec{E}$$

On voit qu'on peut identifier le temps caractéristique de la force phénoménologique de frottements au temps de relaxation. Et on arrive au résultat important de la vitesse de dérive :

$$\boxed{\vec{v}_d = \mu \vec{E}} \quad \text{avec} \quad \boxed{\mu = -\frac{e\tau}{m}} \quad \text{la mobilité des électrons}$$

I.2 Résultats du modèle

A partir de ce résultat, on peut calculer la densité de courant

$$\vec{j} = \sum_{\alpha} n_{\alpha} q_{\alpha} \langle \vec{v}_{\alpha} \rangle = -ne\mu \vec{E} = \frac{ne^2\tau}{m} \vec{E}$$

On retrouve la loi d'Ohm locale et une expression pour la conductivité :

$$\boxed{\vec{j} = \sigma \vec{E}} \quad \text{et} \quad \boxed{\sigma = \frac{ne^2\tau}{m}}$$

Voici quelques valeurs de conductivités pour des métaux (conducteurs). On peut estimer le temps de relaxation à partir de ces valeurs et de la formule de la conductivité donnée par le modèle.

MANIP (quantitative) : On mesure en 4 fils la résistance du cuivre à température ambiante (mesurée

avec une résistance de platine). On en déduit la conductivité (diamètre et longueur du fil, incertitudes si temps).

On en déduit τ , puis, on peut calculer le libre parcours moyen des électrons en utilisant la vitesse moyenne donnée par la théorie cinétique des gaz :

$$l = v_{th} \tau = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}} \frac{m \sigma}{n e^2} \sim 10 \text{ \AA}$$

On voit déjà apparaître une première incohérence du modèle. Si les électrons entrent en collision avec les ions, pourquoi le libre parcours moyen vaut 10 fois la distance inter-atomique ?

Mais avant de s'écarter des problèmes du modèle, citons ses succès :

- Constante de Hall (au signe près) pour les métaux alcalins
- Conductivité en champ alternatif (pour les métaux alcalins)
- Très bon accord (facteur 2) avec la loi de Wiedemann-Franz (lien entre conductivité thermique et électrique $\frac{\lambda}{\sigma} = \mathcal{L}T = \frac{3}{2} \left(\frac{3}{2}\right)^2 T$)

I.3 Limites du modèle

Nombreuses limites de validité du modèle.

- Constante de Hall pas vraie pour tous les métaux et parfois signe faux (porteurs positifs ?)
- Mesure de l donne des longueurs de qq 100 Å : pas de collisions avec les ions et vitesse thermique erronée ?
- On s'attend à $\sigma \propto 1/T$ MAIS **MANIP** montrer la dépendance de la conductivité du cuivre en fonction de T en ajoutant la mesure à T ambiante faite. Montrer si temps pour un échantillon de germanium.
- Contribution constante des électrons à la chaleur spécifique en pratique jamais observée.
- Pas d'explication pour le comportement des isolants et des semi-conducteurs !

Transition : Il faut un modèle quantique pour décrire le comportement des électrons.

II Approche quantique : gaz de fermions libres

II.1 Modèle de Sommerfeld

Électrons sont des fermions, qui obéissent au principe d'exclusion de Pauli.

Distribution de Maxwell-Boltzmann pas adaptée : statistique de Fermi-Dirac.

On reprend nos électrons dans un potentiel constant (largeur L) et on résout Schrödinger indépendant du temps et on choisit des conditions aux limites périodiques $\psi(x+L) = \psi(x)$:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi(x)}{\partial x^2} = E \psi(x)$$

Les solutions sont des ondes planes (dessiner l'allure de $E(k)$)

$$\psi_k(x) = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad \text{et} \quad E(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad \text{avec} \quad k = \frac{2\pi}{L} p, \quad p \in \mathbb{Z}$$

Principe d'exclusion de Pauli : chaque état k peut être occupé par 2 électrons (dessin à 2D pour expliquer principe à 3D).

Chaque état occupe un volume $(2\pi/L)^3$. On remplit approximativement une sphère, de rayon k_F (niveau du dernier état occupé).

$$N = 2 \cdot \left(\frac{4}{3} \pi k_F^3 \right) \left(\frac{L}{2\pi} \right)^3 \quad \Rightarrow \quad n = \frac{N}{V} = \frac{k_F^3}{3\pi^2}$$

On définit donc le niveau de Fermi k_F , auquel on peut associer une énergie de Fermi $E_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}$, une vitesse de Fermi $v_F = \frac{\hbar k_F}{m}$ et une température de Fermi $T_F = \frac{E_F}{k_B}$.

Les électrons pouvant acquérir de l'énergie et changer d'état sont ceux près du niveau de Fermi, car pour les autres, tous les états voisins sont occupés. Seuls les électrons proches du niveau de Fermi vont donc contribuer à la conduction électrique (ou la conduction thermique).

Voici dans quelques métaux les ordres de grandeurs de vitesse et température de Fermi (montrer diapo OdG). On est à des températures bien plus élevées que la température ambiante et des vitesses par conséquent bien plus grandes que celles calculées avec la théorie cinétique des gaz.

II.2 Résultats et limites du modèle

Si on reprend les résultats pour la conductivité et la loi d'Ohm du modèle de Drude (qu'on peut retrouver avec le modèle de Sommerfeld), mais en considérant cette fois que les électrons participant à la conductivité sont ceux proches du niveau de Fermi, on peut recalculer le libre parcours moyen :

$$l = v_F \tau = \frac{\hbar k_F}{m} \frac{m \sigma}{n e^2} \sim 100 \text{ \AA}$$

On retrouve cette fois bien un résultat en accord avec les mesures.

Si on prend seulement en compte les électrons près du niveau de Fermi calculer la chaleur spécifique, on obtient bien cette fois un faible contribution et une dépendance en température.

De plus, on obtient cet fois un accord très bon avec la loi de Widemann-Franz $\frac{\lambda}{\sigma} = \frac{\pi^2}{3} \left(\frac{k_B}{e} \right)^2 T$.

On a donc réussi à mieux décrire le comportement des électrons impliqués dans la conduction. Toutefois :

- Les défauts du modèle de Drude pour le calcul de l'effet Hall persistent.
- Ce modèle ne permet toujours pas d'expliquer la différence de comportement entre isolants, conducteurs et semi-conducteurs.

Transition : On a donc besoin de reconsidérer certaines hypothèses préalables pour construire un modèle plus réaliste.

On abandonne ici l'hypothèse des électrons libres.

III Modèles des électrons quasi-libres

III.1 Structure de bandes

On considère maintenant que les ions ont une actions locale sur les électrons.

Du fait de la périodicité des cristaux, on représente l'action des ions comme un potentiel périodique faible de périodicité a (représenter le potentiel à 1D) $V = \sum V_n \frac{2\pi}{a} e^{in \frac{2\pi}{a} x}$

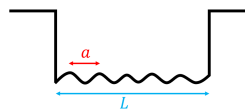


FIGURE 1.1 – Potentiel périodique faible

Méthode des perturbations (M1) : on traite ce potentiel comme une perturbation du potentiel constant. Solutions toujours des ondes planes : on s'intéresse à celles qui ont la même périodicité que le réseau.

$$\psi_{\pm \frac{\pi}{a}} = \frac{1}{\sqrt{L}} e^{\pm i \frac{\pi}{a} x}$$

Si on développe le potentiel en série de Fourier limitée, les états propres du Hamiltonien sont

$$\psi_- = \sqrt{\frac{2}{L}} \cos\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad E_- = E_0\left(\frac{\pi}{a}\right) - \left|V_{\frac{2\pi}{a}}\right| \quad \text{et} \quad \psi_+ = \sqrt{\frac{2}{L}} \sin\left(\frac{\pi}{a}x\right) \quad E_+ = E_0\left(\frac{\pi}{a}\right) + \left|V_{\frac{2\pi}{a}}\right|$$

En potentiel constant, ces deux états avaient la même énergie, mais on a une levée de dégénérescence par le potentiel périodique.

Si on replie dans la première zone de Brillouin les états d'énergie, on voit apparaître des bandes d'énergie permises (que les électrons peuvent occuper) et interdites (énergies inaccessibles pour les électrons).

En 3D, la structure de bandes est généralement bien plus complexe et il y a des recouvrements des zones les unes avec les autres selon la géométrie dans l'espace réciproque (des \vec{k}).

Transition : Comment la structure de bandes peut expliquer les différents comportements des solides?

III.2 Métaux, isolants et semi-conducteurs

On a vu avec Sommerfeld que ce sont les électrons proches du niveau de Fermi qui sont responsables de la conduction électriques : ce sont les seuls à avoir des états d'énergie proches accessibles (montrer diapo bandes).

- Conducteurs : E_F au milieu d'une bande
- Isolants : E_F dans une bande interdite (gap trop large pour excitation champ électrique)
- Semi-conducteurs : E_F dans une bande interdite mais gap faible (de l'ordre de l'eV), franchissable avec agitation thermique (si temps, remonter évolution $\sigma(T)$ et estimer E_G).

Transition : Maintenant qu'on a pu identifier correctement les électrons (ou trous) responsables de la conduction, récapitulons les points importants.

III.3 Retour sur la conductivité

La conductivité dépend de :

- Mobilité des porteurs $\mu = e\tau/m$
- Densité des porteurs (métaux très bon conducteurs car forte densité de porteurs : beaucoup d'électrons peuvent participer à la conduction)

La relaxation des vitesses des porteurs (impact sur τ) est due à :

- Défauts de structure, impuretés
- Agitation thermique (collisions avec vibrations du réseau, les phonons)

Conductivité Dans les métaux :

- Basse T : limitée par les impuretés
- Haute T : Décroissance en $1/T$

Conductivité dans les semi-conducteurs :

- Haute T : Croissance exponentielle de la densité de porteurs (terme $\propto 1/T$ masqué)
- Les impuretés peuvent fournir des porteurs (trous, électrons) : c'est le principe du dopage, grâce auquel on peut avoir un bon contrôle sur la conductivité d'un SC.

Conclusion

La conduction est une manifestation macroscopique de la mécanique quantique! C'est le comportement fermionique des électrons qui est à l'origine de ce phénomène.

Un traitement quantique est donc nécessaire pour pouvoir décrire de façon réaliste ces mécanismes.

On retiendra qu'il existe différents types de matériaux vis-à-vis de la conduction électrique, en fonction de leur structure de bande, et que les paramètres d'influence de la conductivité sont la mobilité de porteurs et leur densité.

La compréhension des mécanismes de conduction permettent des réalisations fascinantes, et le contrôle de la conductivité apporté par le dopage des semi-conducteurs est à l'origine de quasiment toutes les technologies actuelles (diodes, transistors, etc.)

24 Phénomènes de résonance dans différents domaines de la physique.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

ingrédients : un oscillateur avec une fréquence propre et une oscillation

Manip introductive, on peut faire émettre de la lumière par une lampe à sodium en l'excitant avec une autre lampe à sodium

I Résonance dans un circuit RLC

I.1 Étude de l'intensité

$$i = \frac{e}{R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega}} = \frac{e jC\omega}{R jC\omega - LC\omega^2 + 1}$$

On pose

$$\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}} \quad \text{et} \quad Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$$

et donc

$$G = \frac{i}{i_0}$$

i_0 max en $\omega = \omega_0$ (résonance)

Résonance en puissance moyenne.

I.2 Étude de la tension aux bornes du condensateur

$$u_c = e \frac{\frac{1}{jC\omega}}{R + jL\omega + \frac{1}{jC\omega}} = \frac{e}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2 + i \frac{\omega}{Q\omega_0}}$$

On calcule le rapport module de u_c sur e et on s'intéresse à la fonction du dénominateur (on le dérive en posant $x = \omega/\omega_0$).

En tension continue, le condensateur se comporte comme un interrupteur ouvert : pas intéressant.

La pulsation de résonance est $x_R = \sqrt{1 - \frac{1}{2Q^2}}$ si le facteur de qualité est suffisamment bon : $Q > \frac{1}{\sqrt{2}}$.

Quand le facteur de qualité augmente, pour l'intensité, résonance plus marquée, et on la voit toujours quand le facteur de qualité diminue.

Pour la tension, pas de maximum avant de passer au dessus de la valeur limite du facteur de qualité.

Sur la fonction transfert, à $x = 1$, on a toujours un déphasage de $-\pi/2$.

I.3 Analogie avec un oscillateur mécanique

Fonction de transfert exactement la même que pour un ressort plongé dans un fluide.

La vitesse aura toujours une résonance quel que soit le facteur de qualité. Par contre, l'élongation aura une résonance dépendant du facteur de qualité.

II Facteur de qualité

Facteur de qualité lié à la dissipation dans le système.

Dans circuit RLC : $Q = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}}$.

On peut définir une bande passante : plage de fréquences tel que le gain $G(\omega) > \frac{G_{\max}}{\sqrt{2}}$.

On peut montrer $\Delta\omega = \frac{\omega_0}{Q}$.

Ici, on traite uniquement des systèmes forcés, mais valables aussi pour les systèmes non forcés.

Dans un BUP, étude d'un diapason. 4 expériences. Couplage du diapason avec son environnement. plus la lame d'air est mince, plus les effets de viscosité sont importants, plus le facteur de qualité est faible.

Oscillateur est donc impacté par son environnement.

III Application : oscillateur auto-entretenu

Avec la résonance, on peut amener des oscillateurs à s'auto-entretenir.

Système résonant : filtre de Wien.

Fonction de transfert :

$$H(\omega) = \frac{u_s}{u_e} = \frac{H_0}{1 + jQ\left(x - \frac{1}{x}\right)}$$

$$H_0 = 3, Q = \frac{1}{3}, x = \frac{\omega}{\omega_0} \text{ et } \omega_0 = \frac{1}{RC}.$$

Pourvu que l'ampli op soit en régime linéaire, $G = 1 + \frac{R_1}{R_2}$.

Conclusion

Questions

Pour la lampe à sodium, c'est une résonance, car ça fonctionne à cette fréquence.

On peut faire une approche classique avec un modèle d'électron élastiquement lié, même si ici, oscillateur quantique.

Regarder dans le Pérez sur le dipôle oscillant, puissance rayonnée passe par un maximum.

Exemple de résonance en acoustique : résonateur de Helmholtz.

Gros volume de fluide, petite couche. En perturbant (souffler), on peut obtenir un son.

Applications : perforations dans les faux plafonds, absorption du son pour éviter un phénomène de réverbération. Correction acoustique dans l'habitat.

Bien d'avoir précisé pourquoi on se limite à une pulsation sinusoïdale.

Régime forcé seulement au bout d'un certain temps, car régime transitoire.

Impédance à la résonance? Purement résistive et minimale (égale à la résistance).

En écrivant la condition d'adaptation de l'impédance (Z de la source = conjugué du Z de la charge), on retrouve la condition de résonance.

Attention, par abus de langage, on parle de résonance en tension mais pas un phénomène de résonance.

Pas parler/insister sur la tension aux bornes du condensateur.

Inconvénient de cette surtension, c'est quoi? (Ajouter quelques ordres de grandeurs) Risque de claquage si surtension trop importante.

Donner aussi des ordres de grandeur de facteur qualité avant de passer sur le diapason.

Sur le diapason, qq milliers. Quartz, bon facteur de qualité. Transition électronique, facteurs de qualité les plus importants : horloges atomiques (peuvent atteindre 10^{10}). Il faut limiter tous les phénomènes dissipatifs (raie la plus étroite possible). On limite les collisions en faisant le vide, on limite l'effet Doppler en baissant la température.

Parler des lasers, puisqu'on parle de phénomènes de résonance.

En régime libre, nombre d'oscillations observables donne un ordre de grandeur du facteur de qualité.

Système multi-résonant : plusieurs modes. C'est quoi un mode? Une pulsation propre.

Un mode propre : réponse du système harmonique. La réponse complète est une combinaison linéaire des différents modes propres.

Vrai définition résonance : transfert optimal de puissance.

Commentaires

Montrer différents domaines.

RLC en électronique, ou équivalent mécanique : y passer du temps est pertinent.

Résonance atomique? Pourquoi pas?

Système multi-résonant en 2ème partie, sinon, comme la cavité laser de Fabry-Perrau, la corde de Melde.

Rappeler cadre de l'étude : limite à l'excitation sinusoïdale, régime forcé.

Définir proprement la résonance : transfert optimal de puissance entre excitateur et oscillateur. Balayer des exemples.

Choix du RLC, réponse en intensité. Amplitude et phase.

Réponse en puissance (virer la partie sur le condensateur), écrire $u(t)$, $i(t)$, décomposer, moyenner, montrer la puissance moyenne en fonction de ω .

On constate que la puissance fournie par la source passe par un maximum : définition de la résonance.

Transfert optimal se fait à une pulsation propre.

Discuter à ce moment là du facteur de qualité (dans un petit 3 du I). Interprétation énergétique du facteur de qualité, et quelques ordres de grandeur.

On peut faire l'analogie sur des systèmes mécaniques. Pour la partie II, on passe sur un autre système, soit multi-résonant (laser ou corde) ou sur les transitions atomiques.

Autre domaine microscopique, la RMN.

25 Oscillateurs; portraits de phase et non-linéarités.

Niveau : Pré-requis : Biblio :

Introduction

Conclusion

Chapitre 2

Leçons de chimie

1 Énergie chimique (Lycée)

Pré-requis :

- Liaison chimique, énergie de liaison
- Changements d'état
- Avancement de réaction
- Combustion
- Oxydoréduction, piles, accumulateurs

Biblio :

- Programme officiel terminale STL
- Cours énergie chimique <http://ressources-stl.fr/terminale-stl>
- Expériences de chimie, aspects pédagogiques et séquences d'enseignement, F. Dunac, J. F. Le Maréchal
- La chimie expérimentale 1, JF Le Maréchal
- Épreuves orales de chimie, CAPES / Agrégation, Physique / Chimie, Dunod, F. Porteu-De-Buchère

Introduction

MANIP quali : élévation et abaissement de température avec dissolution de sels (NaOH pour élévation et chlorure d'ammonium pour abaissement)

Commentaire : dégagement de chaleur, donc d'énergie thermique. D'où vient cette énergie ?

On a vu avec les énergies de liaison et les changements d'état qu'un corps (gaz, liquide, solide) composé de molécules constitue une réserve d'énergie.

En changeant d'état, le corps peut absorber ou libérer de l'énergie (on doit chauffer l'eau pour qu'elle s'évapore).

En se dissociant et en formant de nouvelles liaisons, les atomes peuvent libérer de l'énergie ou en absorber (le plus souvent sous forme de chaleur, mais aussi rayonnement, électricité ou travail mécanique).

Qu'est-ce que c'est que l'énergie chimique ? C'est l'énergie que contient et que peut donc potentiellement transférer un système chimique.

Est-ce qu'on peut exploiter cette énergie ? Oui, c'est le cas dans les piles, par exemple, où on va la convertir en énergie électrique, ou encore dans les moteurs thermiques, où on récupérera cette fois de l'énergie mécanique, ou plus simplement dans les fourneaux, pour récupérer de la chaleur. C'est donc une source d'énergie très utilisée dans l'industrie.

Il est donc important de pouvoir quantifier cette énergie chimique.

I Changement d'état

I.1 Rappels

Rappeler les différents changements d'état très brièvement (voir diapo).

DEF Corps pur : Un corps pur est constitué d'une seule espèce chimique. Ex = fer, aluminium, eau, sucre. Contre-ex = verre, bois, chocolat.

Pour une pression donnée, les changements d'état d'un corps pur se font à température constante (ex eau).

I.2 Diagramme d'état d'un corps pur

Pour comprendre la relation entre pression, température et état d'un système, on s'aide d'un diagramme d'état. Dans le cas du corps pur, le diagramme d'état a cette apparence (montrer diapo).

On va regarder le cas de l'eau (faire remarquer pente de la courbe de fusion due à densité glace plus faible que eau liquide). Décrire le diagramme :

- Courbe de fusion (séparation solide liquide)

- Courbe de vaporisation (séparation liquide gaz)
- Courbe de sublimation (séparation solide gaz)
- Point triple (coexistence des 3 phases)
- Point critique (plus de distinction liquide gaz)

Transition : On a dit que les changements d'état impliquent un échange d'énergie thermique avec le milieu extérieur. Comment définit-on cet échange ?

I.3 Enthalpie de changement d'état

Notion d'enthalpie En physique, on parle très souvent de l'énergie. Mais en chimie, l'énergie n'est pas forcément la grandeur la plus adaptée pour décrire l'évolution d'un système.

En thermochimie, on utilise souvent l'enthalpie. C'est une grandeur égale à la somme de l'énergie interne (somme de toutes les énergies du système) et du produit pression x volume. Lors d'une transformation d'un système (changement d'état, réaction chimique, ...), la différence d'enthalpie est :

$$\Delta H = H_f - H_i = Q + V\Delta P$$

Q est l'énergie thermique échangée par le système avec l'extérieur, on l'appelle la chaleur échangée. Q étant en Joule, c'est aussi l'unité de H. A pression constante (on peut considérer que c'est le cas sous pression atmosphérique, on considérera que c'est toujours le cas par la suite),

$$\Delta H = Q$$

Transition : On parle donc d'enthalpie car c'est la grandeur liée à l'énergie thermique dégagée.

Enthalpie de changement d'état Lors d'un changement d'état, on a dit qu'on a absorption ou émission de chaleur Q.

DEF Enthalpie massique (molaire) de changement d'état d'un corps pur : Énergie qu'il échange avec l'extérieur par unité de masse (par mole) à pression constante. On parle aussi de chaleur latente (ancien terme). On la note :

$$\Delta H_{1 \rightarrow 2} = \frac{Q}{n} \quad \text{ou} \quad \Delta H_{1 \rightarrow 2} = L_{1 \rightarrow 2} = \frac{Q}{m}$$

Pour les changements d'état absorbant de la chaleur (fusion, vaporisation, sublimation), la chaleur échangée est positive (le système a gagné de l'énergie), donc l'enthalpie de changement d'état est positive. Pour les changements libérant de l'énergie (liquéfaction, solidification, condensation), c'est l'inverse. Montrer quelques OdG et faire remarquer que l'eau nécessite beaucoup d'énergie pour fondre, puis s'évaporer, car liaisons hydrogène rendent les états condensés plus stables (voir diapo).

Transition : l'enthalpie nous sert également pour les réactions chimiques, pour évaluer l'énergie (chaleur) dégagée ou absorbée.

II Enthalpie des transformations chimiques

DEF État standard : corps pur dans son état physique le plus stable sous une pression $P = 1$ bar pour une température donnée (usuellement $T = 298$ K).

Une grandeur prise dans l'état standard se note avec un 0 en exposant.

II.1 Enthalpie standard de réaction

On considère une réaction chimique.

DEF Enthalpie standard de réaction : Variation d'enthalpie (chaleur échangée) entre les réactifs et produits dans leur état standard et le milieu extérieur, pour un avancement de réaction d'une mole. Notation : $\Delta_r H^0$ (J/mol). Elle ne dépend que de T.

Peut être déterminée expérimentalement ou par calcul avec la loi de Hess, à partir des enthalpies standards de formation, qu'on va définir tout de suite.

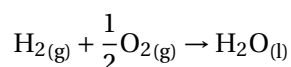
II.2 Enthalpie standard de formation

DEF Enthalpie standard de formation : Variation d'enthalpie (chaleur échangée) pour former une mole d'un composé à partir de corps simples, purs dans l'état standard à la température considérée T. Elle se note $\Delta_f H^\circ$ (J/mol).

Quelques précisions :

- Corps simple : formé d'un seul élément chimique (ex : O_2 , Fe, C, H_2 , ...).
- L'enthalpie standard de formation d'un corps simple à $T = 298$ K est zéro.
- Composé : formé d'au moins 2 éléments chimiques.
- Grandeur tabulée pour des températures données.

Exemple :



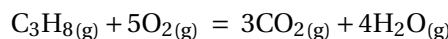
$$\Delta_f(H_2O_{(l)}) = -285,10 \text{ kJ/mol}$$

Loi de Hess On peut déterminer l'enthalpie standard d'une réaction pour une température donnée en sommant les enthalpies standard de formation des produits et en soustrayant celles des réactifs. C'est la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$$

Les ν_i sont les coefficients stoechiométriques, avec un signe négatif dans le cas des réactifs.

Exemple de la réaction de combustion du propane (voir valeurs diapo) :



$$\Delta_r H^\circ = 3\Delta_f H_{CO_{2(g)}}^\circ + 4\Delta_f H_{H_2O_{(g)}}^\circ - \Delta_f H_{C_3H_{8(g)}}^\circ - 5\Delta_f H_{O_{2(g)}}^\circ = -2043,8 \text{ kJ/mol}$$

Transition : Qu'est-ce qu'on peut dire de cette valeur? Que signifie son signe? Que nous apporte-t-elle?

II.3 Caractère endothermique/exothermique d'une réaction

On a déjà vu que certaines réactions dégagent de la chaleur tandis que d'autres en absorbent.

Le signe de l'enthalpie de réaction permet de caractériser la réaction :

- $\Delta_r H^\circ < 0$: exothermique, le système cède de l'énergie au milieu.
- $\Delta_r H^\circ = 0$: athermique, le système n'échange pas d'énergie avec le milieu.
- $\Delta_r H^\circ > 0$: endothermique, le système absorbe de l'énergie au milieu.

Transition : on a donné un sens au signe de l'enthalpie de réaction mais qu'en est-il de sa valeur?

III Transferts thermiques

A pression constante, la chaleur échangée par un milieu réactionnel avec l'extérieur peut s'exprimer grâce à l'enthalpie standard de réaction :

$$\Delta_r H^\circ = \frac{Q}{x_f}$$

où x_f est l'avancement final (en moles) de la réaction.

Transition : En tant qu'expérimentateur, on ne mesure pas directement la quantité de chaleur libérée Q lors d'une transformation. On peut mesurer une élévation de température d'un milieu. Comment peut-on en déduire Q et ainsi obtenir une mesure de l'enthalpie?

III.1 Capacité thermique

On relie de façon simple l'élévation (ou l'abaissement) en température d'un milieu à la chaleur échangée au moyen de la capacité thermique à pression constante :

$$Q = C_p (T_f - T_i)$$

En pratique, on utilise la capacité thermique massique à pression constante et on fait apparaître la masse du système :

$$Q = m \times c_p (T_f - T_i)$$

Grâce à cette relation, on peut relier la variation d'enthalpie aux températures mesurées :

$$\Delta H = Q = m \times c_p (T_f - T_i)$$

En mesurant l'élévation de température d'un milieu, si on connaît l'avancement de la réaction, on peut donc remonter à l'enthalpie standard de réaction.

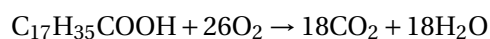
III.2 Pouvoir calorifique

Si on s'intéresse au cas particulier des combustions, on peut définir le pouvoir calorifique (ou chaleur de combustion) d'un combustible comme l'opposé de l'enthalpie standard massique de réaction de combustion :

$$PC = -\Delta_r H^o$$

C'est l'énergie dégagée sous forme de chaleur par la réaction de combustion par le dioxygène (autrement dit la quantité de chaleur). Il s'exprime en kJ/kg mais on peut trouver le pouvoir calorifique molaire. On peut donc utiliser le pouvoir calorifique pour comparer l'efficacité de combustibles (voir diapo).

MANIP : Estimation du pouvoir calorifique de l'acide stéarique (Le Maréchal p.255).



Calculs :

$$Q = (m_{\text{eau}} c_{p,\text{eau}} + m_{\text{alu}} c_{p,\text{alu}} + m_{\text{ver}} c_{p,\text{ver}}) (T_f - T_i)$$

$$\Delta_r H^o = - \frac{Q}{m_{\text{bougie brûlée}}} \quad (\text{en J/kg})$$

$$PC = -\Delta_r H^o$$

Conclusion

Beaucoup de réactions chimiques ou de changement d'état permettent donc de libérer de l'énergie, souvent sous forme de chaleur, mais aussi d'électricité, de rayonnement ou même de travail mécanique. De nombreuses réactions sont donc utilisées dans notre quotidien et dans l'industrie pour récupérer cette énergie.

On a découvert la notion d'enthalpie, plus appropriée pour décrire les échanges d'énergie thermique à pression constante que la simple notion d'énergie.

On a vu qu'elle permet de quantifier ces échanges et une application possible est le classement en efficacité (quantité de chaleur dégagée) des combustibles, ce qui permet de choisir le combustible le plus adapté aux besoins.

2 Structure spatiale des molécules (Lycée)

Pré-requis :

- Tableau périodique
- Atome, configuration électronique de l'atome, schéma de Lewis d'un atome, espèces ioniques
- Formule brute, semi-développée, développée
- Réactions acide/base
- Définition de la solubilité et de la température de fusion
- Isomérisation de constitution

Biblio :

- Programme officiel 1ère STL
- Livre physique chimie 1ère STL
- Chimie PCSI, Dunod, T. Barilero, M. Emond, R. Le Roux. (violet)
- [lien 1](#)
- [lien 2](#)
- [lien 3](#)

Introduction

On sait depuis le collège que des atomes peuvent s'associer pour former des molécules.

En seconde, on a découvert la représentation de Lewis des atomes et des molécules, qui permet de visualiser l'organisation des atomes et des liaisons.

On va maintenant s'intéresser à la structure des molécules dans l'espace, qui est d'une importance primordiale pour comprendre nombre de propriétés physiques, chimiques et même biologiques de ces molécules.

D'abord bref rappel de Lewis, puis à partir de là, nous verrons comment prédire la géométrie des molécules avec la méthode VSEPR.

On verra ensuite comment représenter en 2D cette géométrie 3D.

I Représentation des molécules

I.1 Structure de Lewis

Une liaison covalente = mise en commun d'un électron de valence par chacun des atomes impliqués.

Nombre d'électrons de valence d'un atome donné par sa position dans le tableau périodique (colonne).

Un atome forme des liaisons en respectant la règle du duet ou de l'octet, pour atteindre la configuration électronique d'un gaz noble.

Exemple de l'eau.

Transition : structure de Lewis ne permet que de déterminer l'enchaînement des atomes au sein de la molécule, pas sa géométrie.

Pour ça, on a besoin d'un nouvel outil, la méthode VSEPR.

I.2 Méthode VSEPR

VSEPR = Valence Shell Electron Pair Repulsion

Théorie de Gillespie en 1957

Principe : Les doublets se positionnent dans l'espace de sorte à minimiser les interactions répulsives entre eux.

Montrer le diapo, utiliser des modèles moléculaires pour montrer la géométrie en 3D.

Notation AX_pE_q , avec p nombre de groupements liés à A et q le nombre de doublets non liants portés par A.

Remarque : le modèle de Gillespie est approximatif. Répulsions parfois inégales qui font varier les angles entre les doublets (expl : carbone réellement tétraédrique à 109 degrés mais eau courbée à 104 degrés du fait des doublets non liants)

On peut réaliser une séance de TP numérique pour travailler avec des logiciels de modélisation moléculaires, comme ChemSketch (exemple en live?)

Transition : maintenant qu'on est capable de déterminer la géométrie 3D, comment la dessiner sur le papier?

I.3 Représentation de Cram

La projection de Cram permet de représenter dans l'espace un atome de carbone tétraédrique. On utilise :

- Trait simple = liaison dans le plan
- Triangle gras = liaison en avant du plan
- Triangle hachuré = liaison en arrière du plan

Exemple au tableau avec un modèle en boule d'une molécule (C lié à H, I, Br, Cl).

Transition : On a tous les outils pour représenter les molécules. On va maintenant s'intéresser à la façon dont leur géométrie influe sur leurs propriétés physiques.

II Stéréoisomérisation

On a déjà vu dans le cours sur les formules brutes, semi-développées et développées ce que sont les isomères de constitution (isomères par abus de langage) : même formule brute mais formule développée différente, conduisant à des propriétés chimiques différentes.

Maintenant qu'on a vu le principe de la géométrie 3D des molécules, on devine que 2 molécules peuvent avoir la même formule développée mais pas la même structure spatiale (montrer modèles boule éthane avec liaison rotatée).

Ce sont alors des stéréoisomères.

On peut découper les stéréoisomères en 2 sous-catégories.

II.1 Stéréoisomérisation de conformation

Définition : Deux molécules sont des stéréoisomères de conformations, ou conformères, si on peut passer de l'une à l'autre simplement par rotation de liaisons simples. (Montrer modèles en boule)

En pratique, certaines conformations sont plus stables que d'autres, celle qui tendent à éloigner au plus les substituants des carbones (moins de gêne stérique et de répulsion électronique).

Transition : si on ne peut pas passer de l'une à l'autre par rotation de liaison, les molécules sont des stéréoisomères de configuration

II.2 Stéréoisomérisation de configuration

Carbone asymétrique : Atome de carbone avec 4 substituants différents. (Noté avec astérisque)

La présence d'un carbone asymétrique implique l'existence de stéréoisomères de configuration.

On distingue 2 cas.

A - Enantiométrie :

Enantiomères : Images l'une de l'autre dans un miroir (montrer modèle en boule avec miroir)

Peuvent avoir des effets très différents. Exemple, carvone donne odeur fenouil / menthe verte.

Même propriétés physiques à l'exception du pouvoir rotatoire (capacité à dévier la lumière polarisée rectilignement).

MANIP Polarimétrie de la carvone ([video](#)).

B - Diastéréoisométrie :

Diastéréoisomères : Deux stéréoisomères de configuration non-énantiomères.

Propriétés physiques (et chimiques) différentes : température de fusion, solubilité, pKa, densité, etc.

Exemple : acides maléique et fumarique.

Température de fusion différente car liaison H intermoléculaire stabilise acide fumarique.

Solubilité différente dans l'eau car acide fumarique apolaire et acide maléique polaire.

Acidités différentes car protons plus ou moins faciles à arracher.

MANIP Solubilité = 0.5g d'acide dans 10 mL d'eau dans tubes à essai

MANIP Température de fusion sur banc Kofler

Si temps, parler des liaisons faibles, Van der Waals et hydrogène et influence sur propriétés physiques, chimiques et même biologiques.

Conclusion

On a vu dans cette leçon comment s'agencent les atomes pour former des molécules avec une géométrie bien définie dans l'espace.

On comprend que les formules brutes sont dès lors insuffisantes pour pouvoir prédire le comportement chimique des espèces.

On a défini les relations de stéréoisométrie et commencé à aborder l'impact de la structure spatiale sur les propriétés physiques et chimiques des molécules.

Dans un prochain cours, on pourra discuter plus en détail de comment identifier les isomères à l'aide de techniques chimiques.

Expériences et Matériel

- Boîtes de modèles moléculaires
- Miroir
- S- carvone pure et R-carvone pure
- Acide maléique et Acide fumarique (au moins 10g de chaque)
- Banc Kofler

3 Acides et bases (Lycée)

Pré-requis :

- Réaction chimique, réactif limitant
- Tableau d'avancement
- Papier pH

Biblio :

- La chimie expérimentale 1, JF Le Maréchal
- Chimie Term S, programme 2012, Belin
- Physique Chimie TS, 2012, Collection Dulaurans Durupthy, hachette Education
- Chimie MPSI Tout-En-Un, Dunod, B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète

Introduction

Acides et bases sont présents au quotidien autour de nous.

On a déjà tous goûté l'acidité du jus de citron, du vinaigre ou des framboises.

On utilise tous des produits de lavages (lessives, javel) basiques.

On achète des savons à "pH neutre". ETC.

Est-ce qu'on peut quantifier la notion d'acidité? Comment peut-on l'expliquer d'un point de vue chimique?

I Acides, bases et potentiel hydrogène**I.1 Acide et base de Brønsted**

DEF acide : Espèce chimique capable de céder au moins un proton H^+ .

DEF base : Espèce chimique capable de capter au moins un proton H^+ .

Note : proton = ion hydrogène chargé +.

Exemples :

HCl, CH_3COOH sont des acides.

NaOH, NH_3 sont des bases.

Polyacide = acide capable de céder plus d'un proton.

Polybase = base capable de capter plus d'un proton.

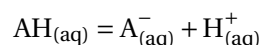
I.2 Couple acide/base

Lorsqu'un acide cède un proton, l'espèce formée est une base. On l'appelle la base conjuguée.

Ensemble, acide et base conjuguée forment ce qu'on appelle un couple acide/base.

On écrit toujours l'acide avant la base : AH/A^- .

On appelle demi-équation l'équation chimique reliant l'acide et sa base conjuguée :



Donner l'exemple d'un couple et son équation : acide éthanóïque CH_3COOH / ion éthanóate CH_3COO^- .

Certaines espèces sont à la fois un acide et une base. On dit de ces espèces qu'elles sont **amphotères**, ou que ce sont des **ampholytes**.

Un exemple qui est présent dans notre quotidien est l'eau :

- H_3O^+/H_2O
- H_2O/HO^-

Une réaction acido-basique implique deux couples acide/base. L'acide d'un couple et la base du second couples vont réagir ensemble pour former respectivement leurs bases et acides conjugués.

Exemple, si on ajoute un acide dans l'eau : $\text{AH} + \text{H}_2\text{O} = \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

Si on ajoute une base : $\text{B} + \text{H}_2\text{O} = \text{BH}^+ + \text{HO}^-$.

Transition : On a défini ce qu'est un acide et une base au sens chimique et comment ils réagissent en solution aqueuse, mais comment peut-on quantifier l'acidité/la basicité d'une telle solution? Est-ce qu'on peut quantifier le "niveau" d'acidité d'un acide?

I.3 Définition et mesure du pH

On utilise une grandeur sans dimension appelée pH (abréviation de potentiel hydrogène).

Toute solution aqueuse contient des ions oxonium $\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$. En fait, le pH est définie comme :

$$\text{pH} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0},$$

avec $C^0 = 1 \text{ mol/L}$ la concentration standard, et réciproquement :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = C^0 10^{-\text{pH}}$$

Remarque : Cette relation n'est valable que dans le cas de solutions diluées $[\text{H}_3\text{O}^+] < 0,1 \text{ mol/L}$.

Dans l'eau, à 25 degrés, acide si <7 , neutre si $=7$, basique si >7 .

Comment mesure-t-on le pH? (montrer diapo) On peut mesurer le pH d'une solution en versant quelques gouttes sur du papier pH, mais mesure pas très précise ($\Delta\text{pH} = 1$).

MANIP : Citron, lessive et eau du robinet sur papier pH.

L'autre solution est d'utiliser un pH-mètre (attention, il faut penser à l'étalonner avant utilisation).

On va utiliser cette méthode de mesure pour illustrer la définition du pH qu'on vient de donner.

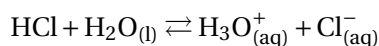
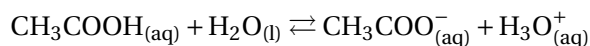
MANIP : Mesure du pH d'une solution d'acide chlorhydrique diluée 10 fois plusieurs fois successivement (faire une mesure en direct).

Tracer le pH en fonction du logarithme de la concentration. On obtient bien une droite.

II Équilibres acido-basiques

Une réaction acido-basique met donc en jeu deux couples acide/base. C'est une réaction instantanée.

On va donner ici deux exemples, l'acide éthanoïque avec l'eau, et l'acide chlorhydrique avec l'eau :



MANIP : Comparaison de l'avancement final de deux réactions acido-basiques.

On prépare deux solutions de même concentrations 10^{-2} mol/L , une d'acide éthanoïque, l'autre d'acide chlorhydrique.

Les réactions qui se produisent sont celles données juste au dessus.

On mesure le pH des deux solutions. Pour l'acide chlorhydrique, on trouve 2. Pour l'acide éthanoïque, on trouve 3,4.

Si tout l'acide était consommé pour former du H_3O^+ dans les deux cas, les pH des deux solutions devraient être égaux à 2. Comment expliquer cette différence?

II.1 Équilibre chimique

En réalité, on va différencier deux types de réactions : les réactions totales et les réactions équilibrées (ou limitées).

Lorsqu'une réaction est totale, tout le réactif limitant est consommé pour atteindre l'avancement maximal. C'est ce qui se passe pour nous dans le cas de l'acide chlorhydrique dans l'eau. Une réaction totale s'écrit avec une flèche unique dans le sens de ladite réaction.

DEF : Une réaction est équilibrée si tous les produits et réactifs impliqués sont présents à l'état final. Le réactif limitant n'est donc pas totalement consommé. En fait, une fois l'équilibre atteint, la réaction continue de se faire dans le sens direct, mais également dans le sens inverse, à des vitesses qui se compensent, de telle sorte que l'état du système n'évolue apparemment plus. On représente une réaction équilibrée avec une double flèche.

C'est le cas pour notre acide éthanoïque. Si on calcule l'avancement final :

$$\frac{x_2}{V} = 10^{-\text{pH}} = 4 \cdot 10^{-4} \text{ mol/L} \neq \frac{x_{\text{max}}}{V}$$

II.2 Force des acides et des bases

A partir des notions de réactions totales et équilibrées, on va pouvoir introduire de concept de force des acides et des bases.

DEF : Un acide AH (une base A⁻) est fort (forte) dans l'eau si sa réaction avec l'eau est totale.

Toutes les entités introduites réagissent.

L'acide chlorhydrique est un acide fort dans l'eau et l'hydroxyde de sodium (soude) est une base forte dans l'eau.

DEF : Un acide (une base) est faible dans l'eau si sa réaction avec l'eau n'est pas totale mais équilibrée.

Les acides carboxyliques sont des acides faibles dans l'eau. Les ions carboxylate et les amines sont des bases faibles dans l'eau.

II.3 Réaction entre un acide fort et une base forte

MANIP : Mélange de NaOH et HCl.

On prépare deux béchers de 100 mL de NaOH et HCl respectivement à une concentration de 1 mol/L.

On mesure les températures initiales. On verse précautionneusement l'un dans l'autre. On mesure une augmentation de température instantanée.

DONC : attention car réaction très exothermique, qui dégage une quantité d'énergie importante.

Parler des pictogrammes de sécurité et des consignes (blouse, gants, lunettes).

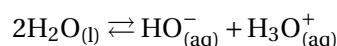
III Acide et base faibles

Dans le cas des acides et des bases faibles dans l'eau, on est donc en présence d'un état d'équilibre. Un état d'équilibre se traduit mathématiquement par une constante. dans le cas des couples acide/base, il s'agit de la constante d'acidité.

III.1 Constante d'acidité

A - Produit ionique de l'eau On va d'abord s'intéresser au cas de l'eau, espèce amphotère.

L'acide H₂O_(l) réagit donc avec la base H₂O_(l) selon la réaction appelée **autoprotolyse** de l'eau.

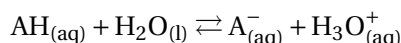


Cette réaction est très limitée dans le sens direct mais elle a lieu dans toutes les solutions aqueuses. L'équilibre de cette réaction est donnée par la constante K_e appelée produit ionique de l'eau.

$$K_e = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [HO^-]_{\text{éq}}}{C^o^2}$$

K_e est sans unité et sa valeur dépend uniquement de la température. A 25 degrés Celsius, $K_e = 1,0 \cdot 10^{-14,0}$. On définit aussi le $pK_e = -\log K_e = 14,0$.

B - K_A et pK_A De la même façon, pour un couple AH/A^- , on écrit la réaction



et on définit la constante d'acidité du couple, qui caractérise l'équilibre :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [A^-]_{\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}} C^o}$$

On définit également $pK_A = -\log K_A$.

Plus le pK_A d'un couple est grand, moins l'acide se dissocie dans l'eau et donc moins l'acide est fort (montrer diapo pK_A).

III.2 Domaines de prédominance

Si on reprend l'expression de pK_A :

$$pK_A = -\log \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [A^-]_{\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}} C^o} = -\log \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}}}{C^o} - \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}}} = pH - \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}}}$$

Donc

$$pH = pK_A + \log \frac{[A^-]_{\text{éq}}}{[AH_{(aq)}]_{\text{éq}}}$$

On voit tout de suite les trois cas possibles :

- $pH = pK_A$: aucune espèce ne prédomine
- $pH < pK_A$: l'acide (AH) prédomine en solution
- $pH > pK_A$: la base (A^-) prédomine en solution

A l'aide d'un programme python, on peut tracer la proportion de l'acide et de la base en solution à partir de cette formule (montrer programme python). Commenter l'allure du graphe, zone de prédominance des espèces.

Montrer diapo, dessin d'un diagramme de prédominance.

III.3 Contrôle du pH, solution tampon

En pratique, il existe des situations où on souhaite que le pH ne change pas ou très peu.

C'est le cas pour les solutions qu'on utilise pour étalonner le pH-mètre, par exemple.

Mais c'est aussi le cas des liquides du vivant ! Liquide intra et extra cellulaire. Si le sang devient trop acide ou trop basique, et ce de quelques dixièmes de pH, c'est la mort !

Le vivant a donc trouvé des solutions pour maintenir le pH à des valeurs stables. C'est le principe des solutions tampons.

DEF solution tampon : Solution dont le pH varie très peu par ajout de petites quantités d'acide ou de base, ou par dilution.

Pour réaliser une solution tampon, on mélange en proportions équimolaires un acide faible et sa base conjuguée. On obtient donc une solution dont le pH est égal au pK_A du couple.

MANIP : Tampon vis-à-vis de la dilution (Le Maréchal p.12)

Conclusion

Au cours de cette leçon, on a vu les bases de la réaction chimique par échange de proton.

On peut encore en dire beaucoup de choses, qui pourraient faire l'objet d'autres leçons ou de travaux pratiques.

Par exemple, on peut prévoir le sens d'une réaction entre base et acide faible grâce à l'échelle de pK_A .

On peut également déterminer la concentration en une espèce donnée acide ou basique grâce à la méthode de dosage, en faisant réagir la solution de concentration inconnue avec une solution connue de base ou acide fort.

4 Oxydants et réducteurs (Lycée)

Pré-requis :

- Classification périodique, électronégativité, Lewis
- Tableau d'avancement, équations de réaction
- Équilibre chimique, constante d'équilibre
- Loi d'Ohm
- Acides et bases en solution aqueuse
- Titrage acide/base

Biblio :

- La chimie expérimentale 1, JF Le Maréchal
- 100 manipulations de chimie générale et analytique, J. Mesplède, J. Randon
- Épreuves orales de chimie, CAPES / Agrégation, Physique / Chimie, Dunod, F. Porteu-De-Buchère
- Chimie MPSI Tout-En-Un, Dunod, B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète

Introduction

Les réactions entre oxydants et réducteurs représentent une partie conséquente des réactions chimiques, en laboratoire ou dans la nature.

Les réactions redox sont à la base de la création des piles et des batteries. La métallurgie avec la purification des minéraux leur doit également beaucoup.

Qu'est-ce que sont les réactions d'oxydo-réduction ?

MANIP (quali) : Réaction de quelques métaux avec divers ions métalliques (Le Maréchal p.49)

Limaille (ou morceau) de fer dans sulfate de cuivre (rouge) et sulfate de zinc (rien), zinc dans sulfate de cuivre (rouge) et sulfate de fer (noir, sel de Mohr).

Observations : On voit qu'à partir d'ions métalliques, on a formé du métal solide. Il y a en fait eu échange d'électrons entre le solide et les ions. L'échange d'électrons est le principe de l'oxydo-réduction.

I Oxydants, réducteurs et couple redox

I.1 Nombre d'oxydation

Le nombre d'oxydation caractérise l'état d'oxydation d'un élément chimique engagé dans un ion ou une molécule.

C'est la charge que porterait cet atome si les électrons des liaisons étaient attribués à l'atome le plus électronégatif.

Voir diapo pour appuyer l'explication. Faire l'exemple de l'ion sulfate en détaillant.

Une réaction d'oxydo-réduction altère le nombre d'oxydation des éléments impliqués. Le réducteur va voir son nombre d'oxydation augmenter, car il va céder des électrons (charge négative) à l'oxydant, qui va par conséquent voir son nombre d'oxydation diminuer.

Exemple avec Fe(III)/Fe(II) par exemple pour montrer le principe.

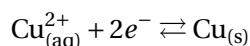
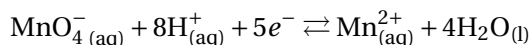
I.2 Couple oxydant/réducteur

DEF Oxydant : Espèce chimique capable de capter des électrons.

DEF Réducteur : Espèce chimique capable de céder des électrons.

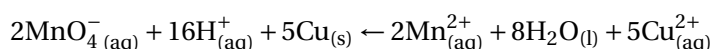
DEF Couple oxydant-réducteur : Deux espèces liées par un échange d'électrons. On place l'oxydant en premier. L'oxydant va oxyder le réducteur, qui va réduire l'oxydant, lors de cet échange d'électrons.

On modélise l'échange d'électrons d'un couple par une **équation de demi-réaction**.

Demi-équations :Couple $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} / \text{Cu}_{(\text{s})}$:Couple $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ en milieu acide :**I.3 Réactions d'oxydo-réduction**

Une réaction d'oxydo-réduction implique deux couples oxydant/réducteur, avec Ox1 et Red2 réagissant pour donner Ox2 et Red1.

Pour trouver l'équation bilan d'une telle réaction, on écrit les deux demi-équations et on les multiplie par le nombre d'électrons échangés dans l'autre couple. Puis on équilibre toutes les espèces chimiques. Exemple avec les 2 demi-équations précédemment écrites :



Transition : Comment peut-on caractériser la "force" d'un oxydant ou d'un réducteur comme on l'a fait avec les acides/bases, pour pouvoir déterminer le sens des réactions et les équilibres ?

II Potentiel de Nernst

On utilise pour étudier les réactions d'oxydo-réduction le potentiel de Nernst, ou potentiel rédox.

II.1 Expression

Pour un couple Ox/Red de demi-équation $a\text{Ox} + n e^- \rightleftharpoons b\text{Red}$, on définit le potentiel rédox du couple

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$

avec $\mathcal{F} = \mathcal{N}_A e$, R la constante des gaz parfaits et T la température.

E^0 est le potentiel standard. Les valeurs sont tabulées.

A 25 degrés, la relation se simplifie :

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \ln \left(\frac{[\text{Ox}]^a}{[\text{Red}]^b} \right)$$

Si d'autres espèces chimiques interviennent, (ions H^+), elles doivent également figurer dans le quotient.

MANIP (si temps, à voir) : Etude de la demi-pile Ag^+ / Ag (100 manips p.137)

On vérifie la relation de Nernst pour l'électrode d'argent. On compare le potentiel standard trouvé à la valeur tabulée.

On ne dit pas encore comment on mesure le potentiel, juste que ce sera compris avec la suite du cours.

II.2 Échelle de potentiel

Avec les données tabulées des potentiels standard, on peut classer les couples par potentiel standard croissant. On peut ainsi comparer la force des oxydants ou des réducteurs entre eux.

On peut également supposer le sens d'une réaction d'oxydo-réduction avec la règle du gamma (l'appliquer à la réaction précédemment développée).

Remarques :

- La quantité à comparer pour pouvoir réellement prédire l'évolution d'un système est le potentiel, PAS le potentiel standard. Mais à concentrations similaires et à 25 degrés, on peut s'aider du potentiel standard.
- L'eau est un amphotère rédox. Elle intervient dans le couple avec le dioxygène comme réducteur et avec le dihydrogène comme oxydant.

II.3 Potentiel et équilibre

DEF : L'équilibre d'une réaction rédox a lieu quand il y a égalité des potentiels des deux couples.

Si on reprend l'exemple de notre réaction :

$$\begin{aligned}
 E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+},\text{éq}} &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu},\text{éq}} \\
 E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}}^2 [\text{H}^+]_{\text{éq}}^{16}}{[\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}}^2} \right) &= E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,06}{10} \log ([\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}^5) \\
 E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 - E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 &= \frac{0,06}{10} \log \left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{éq}}^5 [\text{Mn}^{2+}]_{\text{éq}}^2}{[\text{MnO}_4^-]_{\text{éq}}^2 [\text{H}^+]_{\text{éq}}^{16}} \right) = \frac{0,06}{10} \log K^0
 \end{aligned}$$

On voit apparaître la constante d'équilibre.

Les potentiels standard permettent donc de déterminer la constante d'équilibre d'une réaction rédox.

A 25 degrés, on retiendra :

$$\log K^0 = \frac{n}{0,06} (E_1^0 - E_2^0)$$

Transition : On a maintenant toutes les clés en main pour travailler avec les réactions d'oxydoréduction. On va s'intéresser à quelques unes de leurs applications.

III Utilisation des réactions d'oxydo-réduction

III.1 Définitions

DEF Électrode : Système de deux phases conductrices en contact, pouvant être le siège d'un transfert de charges.

- Cathode : électrode étant le siège d'une réduction.
- Anode : électrode étant le siège d'une oxydation.

DEF Demi-pile : Électrode constituée d'un conducteur métallique plongeant dans un **électrolyte** (solution ionique).

Une demi-pile est associée à un couple rédox. Le conducteur peut être :

- soit le réducteur du couple impliqué,
- soit un métal chimiquement inerte (platine) quand les deux espèces du couple sont en solution.

DEF Pile : Réunions de deux électrodes (ou demi-piles). Dispositif chimique susceptible de fournir de l'énergie électrique. Lorsqu'il est nécessaire de séparer les demi-piles, on utilise un **pont salin** pour assurer le contact électrique (gel ou verre poreux empêchant le mélange par convection).

L'échange d'électrons à l'interface d'une électrode conduit à l'existence d'un potentiel électrique appelé potentiel d'électrode. En pratique, en physique, on ne peut pas mesurer de potentiel absolu, mais uniquement des différences de potentiel, avec un voltmètre.

On a donc besoin d'un potentiel de référence pour définir le zéro de l'échelle des potentiels.

III.2 Électrode de référence

L'électrode de référence est l'électrode standard à hydrogène (ESH).

Cette électrode fait intervenir le couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$. Un morceau de platine plonge dans une solution d'ions H^+ de concentration $C^0 = 1 \text{ mol/L}$ sous un gaz de H_2 de pression $P^0 = 1 \text{ bar}$.

Par convention, le potentiel de cette électrode est égal à 0 V quelque soit la température.

$$E_{\text{ESH}} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ V}$$

Pour mesurer le potentiel d'une autre électrode, qui permet de donner accès aux concentrations des espèces en solutions, par la relation de Nernst, on va donc mesurer la différence de potentiel entre l'électrode de référence et l'électrode à déterminer.

III.3 Titration potentiométrique

Comme on l'a vu avec les réactions acido-basiques, on peut utiliser les réactions d'oxydo-réduction pour déterminer la concentration de solutions inconnues.

On peut utiliser un indicateur coloré ou mesurer un potentiel d'électrode pour l'espèce d'intérêt.

On va ici montrer le principe en dosant des ions fer Fe^{2+} avec des ions cérium Ce^{4+} .

MANIP : Dosage potentiométrique du fer (II) par le cérium (IV) (Porteu p.186, ne faire que le A)

Montrer qu'on obtient un saut de potentiel similaire au saut de pH des titrage pH-métriques. Calculer l'équivalence. Comparer avec la concentration apportée.

Discuter de la zone de virage.

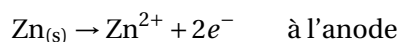
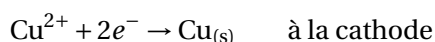
III.4 Pile Daniell (si temps)

Une autre utilisation des réactions d'oxydo-réduction se fait au sein des piles (ou cellules électrochimiques). On va à peine aborder le sujet et c'est un sujet qui mérite une leçon entière pour pouvoir le traiter correctement.

MANIP : Pile Daniell (Le Maréchal p.190)

La pile Daniell est constituée de deux demi-piles engageant les couples $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}_{(\text{s})}$ et $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$. Elles sont séparées dans deux béchers et reliées par un pont salin (gel d'agar-agar) saturé en chlorure de potassium. On représente schématiquement la pile par $\text{Zn}_{(\text{s})}/\text{Zn}^{2+} \parallel \text{Cu}^{2+}/\text{Cu}_{(\text{s})}$.

On peut mesurer la différence de potentiel entre les deux demi-piles avec un voltmètre. Si on relie les deux demi-piles au moyen d'une résistance, on observe que l'électrode en zinc s'oxyde tandis que la solution de sulfate de cuivre se décolore. On a donc



On mesure un courant avec l'ampèremètre. On a donc réussi à générer un transfert d'énergie électrique en exploitant le principe des réactions d'oxydo-réduction.

Il y a transfert d'ions dans le pont salin pour maintenir la neutralité des solutions.

Conclusion

On a défini dans cette leçon tous les concepts de base nécessaires à la compréhension des réactions d'oxydo-réduction, qui ont une très vaste gamme d'applications (contrôle qualité avec dosages, métallurgie, protection des métaux contre la corrosion, etc.).

On n'a pas ici discuté de la cinétique de telles réactions, ce qui pourra être étudié dans les années supérieures. On n'a pas non plus discuté de l'influence du pH sur les réactions d'oxydo-réduction, qui est également un point qui pourra être abordé après le bac.

L'étude des piles, des accumulateurs, de l'électrolyse et la conversion d'énergie chimique en électrique est la suite naturelle de ce cours et fera l'objet d'une leçon ultérieure.

5 Chimie analytique quantitative et fiabilité (Lycée)

Prérequis : Acides/bases, conductivité, absorbance, notions de statistiques

- Réactions acido-basiques
- Réactions d'oxydoréduction
- Conductivité
- Absorbance
- Notion de statistique (moyenne, variance, écart-type)

Biblio :

- Épreuves orales de chimie, CAPES / Agrégation, Physique / Chimie, Dunod, F. Porteu-De-Buchère
- Expériences de chimie, aspects pédagogiques et séquences d'enseignement, F. Dunac, J. F. Le Maréchal
- <http://www.chimix.com/devoirs/t248.htm>
- La chimie expérimentale 1, JF Le Maréchal
- 100 manipulations de chimie générale et analytique, J. Mesplède, J. Randon

Introduction

Qu'est-ce que la chimie analytique ? L'ensemble de méthodes d'analyse chimique permettant de déterminer la concentration des différentes substances recherchées. On utilise des méthodes quantitatives. Ces méthodes sont complémentaire avec l'analyse qualitative, qui s'intéresse plus aux mécanismes de réaction et à la nature chimique des substances présentes dans un échantillon.

L'analyse quantitative permet de chiffrer l'importance relative des substances (analytes).

Nombreuses applications dans l'industrie, la médecine et dans toutes les sciences. Très importante pour les contrôles de qualité.

Exemples : échantillons sanguins, gaz d'échappement, taux d'azote dans un aliment, taux de carbone dans de l'acier.

Les méthodes d'analyse sont nombreuses et peuvent être de caractère physique ou chimique.

Étant donné qu'on effectue des mesures quantitatives, il est important de pouvoir évaluer la fiabilité de ces mesures. Pour ce faire, on détermine, on estime et/ou on calcule les incertitudes de la mesure.

Dans cette leçon, on va donc décrire quelques méthodes d'analyse quantitative au niveau terminale.

I Détermination d'une concentration par titrage

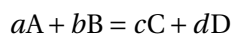
Qu'est-ce qu'un titrage ?

Objectif : déterminer par transformation chimique la quantité de matière d'une espèce dans un volume donné.

Il faut donc trouver une réaction chimique qui implique l'espèce dont on veut trouver la concentration. Elle doit être **totale**, **rapide** et **unique**. (On s'intéresse ici au titrage direct.)

DEF Équivalence : Instant du titrage où le réactif titrant et le réactif titré ont été introduits en proportion stoechiométrique.

Il n'y a plus de réactifs dans l'échantillon. Pour la réaction



à l'équivalence,

$$\frac{n_A}{a} = \frac{n_B}{b}$$

Comment trouver l'équivalence ?

Il faut mesurer/mettre en évidence une propriété physique ou chimique dépendant des réactifs/produits en présence. Exemples : caractère acide/basique, oxydant/réducteur, conductivité des solutions, etc.

I.1 Titrage avec un indicateur coloré

Si A et B n'ont pas la même couleur, un changement de couleur permet de repérer l'équivalence (puisqu'à l'équivalence, on passe d'excès de titré à excès de titrant). C'est le **dosage colorimétrique**.

Avantages :

- Équivalence repérée à la goutte près.
- Rapide à réaliser.

Inconvénient majeur : il faut repérer le virage à l'oeil ! Fiabilité de l'observateur ?

Dans le cas de solutions incolores, on utilise un indicateur coloré. Celui-ci doit changer de couleur au moment où l'équivalence se produit. Pour une réaction acido-basique, le pH à l'équivalence doit être inclus dans la zone de virage de l'indicateur. Exemple d'indicateurs : bleu de bromothymol, rouge de crésol, hélianthine...

MANIP (en direct) : Titrage colorimétrique de l'acide ascorbique dans un comprimé par de la soude.

Voir <http://www.chimix.com/devoirs/t248.htm>.

Comprimé en poudre ($C_6H_8O_6$) + eau dans fiole jaugée 100 mL. Prélever 10 mL. Doser (dans un erlen !) avec de la soude ($C_B = 10^{-2}$ mol/L). Équivalence à environ 14 mL.

$$m = n \times M = 10 \times C_B \times V_{eq} \times (176 \text{ g/mol})$$

Garder le résultat dans un coin !

I.2 Titrage par pH-métrie

Si l'espèce à doser possède un caractère acide ou basique, on peut utiliser une réaction titré/titrant acido-basique et utiliser la pH-métrie pour déterminer l'équivalence.

On peut appliquer ça dans le cas du dosage précédent.

MANIP (à l'avance) : Titrage pH-métrie de l'acide ascorbique par la soude.

Même protocole que précédemment mais dans un bécher, sans indicateur coloré et avec un suivi pH métrique (saut à pH~8). Montrer la courbe obtenue : on observe un saut de pH à l'équivalence, lié au comportement logarithmique du pH. On peut utiliser deux méthodes pour extraire le volume équivalent de la courbe obtenue :

- Méthode graphique des tangentes (expliquer et faire la démonstration).
- Détermination mathématique en traçant la dérivée du pH. On a un pic à l'équivalence (point d'inflexion).

Calculer la masse d'acide ascorbique obtenue, la comparer avec la précédente et la masse théorique.

I.3 Titrage par conductimétrie

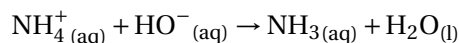
Dans le cas où l'espèce titrée et/ou l'espèce titrante sont des espèces ioniques, on peut réaliser un titrage conductimétrique.

La conductivité d'une solution caractérise sa capacité à conduire le courant. Avec une cellule conductimétrique (deux plaques de platine), on mesure la tension alternative à ses bornes. La conductance dépend de la conductivité mais aussi de la température, de la surface et de l'espacement des deux plaques. Il est donc nécessaire d'étalonner un conductimètre avec une solution connue et en fonction de la température avant de l'utiliser.

La conductivité est reliée aux concentrations des ions en solutions par la loi de Kohlrausch :

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

MANIP (à l'avance) : Dosage acido-basique des ions ammonium (Le Maréchal p.164).



— Avant équivalence : $[\text{HO}^-_{(\text{aq})}]$ constant, $[\text{NH}_4^+_{(\text{aq})}]$ diminue et $[\text{Na}^+_{(\text{aq})}]$ augmente.

— Après l'équivalence $[\text{HO}^-_{(\text{aq})}]$ et $[\text{Na}^+_{(\text{aq})}]$ augmentent.

L'intersection des deux pentes donne le volume équivalent (montrer la courbe).

Remarque : Contrairement au suivi pH-métrique, il faut ici beaucoup de points loin de l'équivalence.

Transition : les titrages ne sont pas la seule façon de déterminer une concentration inconnue. On peut aussi utiliser des propriétés des espèces proportionnelles à la concentration pour la déterminer.

II Dosage par étalonnage

II.1 Principe de la méthode

Pour une solution, certaines grandeurs physiques dépendent de la concentration. On vient de voir que c'est par exemple le cas de la conductivité.

Si la relation entre la concentration et la grandeur physique est linéaire ou affine, on peut réaliser une droite d'étalonnage avec des solutions de concentrations connues, puis utiliser cette droite pour déterminer la concentration d'une solution inconnue.

On va voir un exemple de cette méthode en mesurant l'absorbance d'une solution.

II.2 Application à la spectrophotométrie

Soit une solution contenant une seule espèce absorbant à la longueur d'onde d'étude. Pour les solutions suffisamment diluées, on peut appliquer la loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon l C,$$

avec A l'absorbance, l la largeur de la solution traversée par la lumière, C la concentration molaire en soluté. ϵ est le coefficient d'absorption molaire. Il dépend du soluté, du solvant, de la température et de la longueur d'onde.

Spectrophotomètre :

On le règle à une longueur d'onde fixe pour le dosage. On choisit λ telle que ϵ soit le plus grand possible. On peut alors doser de faibles concentrations. On abaisse également l'incertitude relative sur la concentration mesurée.

Le spectrophotomètre mesure l'intensité I de la lumière reçue sur le détecteur après qu'elle ait traversé la cuve de solution à étudier. L'absorbance est liée à l'intensité par

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

où I_0 est l'intensité reçue lorsque la lumière ne traverse que de l'eau distillée.

MANIP (en direct solution inconnue) : Dosage des ions triiodure par spectrophotométrie (Mesplède manip 33) On a construit une droite d'étalonnage à partir de solutions de concentrations connues en ions triiodure.

On a dilué 100 fois de la teinture d'iode officinale et on mesure son absorbance, qu'on reporte sur notre droite d'étalonnage pour en déduire la concentration.

Transition : On peut déterminer la concentration en une espèce de différentes façons. Le choix de la méthode à utiliser dépendra de l'espèce à doser. Dans tous les cas, il faut être capable d'évaluer la fiabilité de la mesure effectuée.

III Fiabilité et incertitudes

III.1 Erreur de mesure

Lorsque l'on effectue une mesure, il existe inévitablement un écart entre la valeur vraie et la valeur mesurée. On appelle cet écart l'erreur. Elle provient principalement de 3 sources :

- Les instruments de mesure : précision, étalonnage, ...
- L'expérimentateur : jugement, erreur de lecture.
- La méthode de mesure employée : plus ou moins précise, hypothèses et grandeurs négligées.

On peut distinguer deux composantes à l'erreur :

- Les erreurs systématiques, qui restent constantes (ou prévisibles) au cours des mesures. Elle influent sur la fiabilité du résultat.
- Les erreurs statistiques (aléatoires), qui ne peuvent être évitées. Elles résultent de la dispersion des résultats et influent sur la précision, soit la reproductibilité d'une mesure.

Il est possible de réduire l'erreur statistique en multipliant les mesures, mais pas l'erreur systématique.

Pour tenir compte de l'erreur sur un résultat, on présente toujours celui-ci accompagné d'une incertitude de mesure. Celle-ci permet de définir un intervalle dans lequel la valeur vraie a une forte probabilité de se trouver.

III.2 Incertitude de type A

Lorsqu'on dispose d'un grand nombre de mesures faites dans les mêmes conditions, on utilise une incertitude de type A. Les mesures sont indépendantes et si on considère que les sources d'erreurs sont statistiques, on peut calculer le résultat et une incertitude type en s'appuyant simplement sur les lois de statistiques. Les sources d'erreur n'interviennent pas dans le calcul. L'estimation du résultat sera la moyenne :

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_i^N x_i$$

et l'incertitude-type sera liée à l'écart-type et au nombre de mesures :

$$u = \frac{\sigma}{\sqrt{N}} = \sqrt{\frac{1}{N(N-1)} \sum_i^N (x_i - \bar{x})^2}$$

Si le nombre de mesures n'est pas suffisamment grand pour que l'incertitude donne un intervalle de confiance suffisant, on utilise l'incertitude élargie : On définit notre mesure avec son incertitude :

$$\Delta x = ku,$$

avec k facteur d'élargissement issu de la loi de Student, dépendant du nombre de mesures (ex, pour $N = 20$, $k \sim 2$).

Exemple : (si temps, avoir calculé une incertitude de type A pour le dosage colorimétrique du I1).

Remarque : les incertitudes de type A ne permettent pas de prendre en compte les incertitudes systématiques!

III.3 Incertitude de type B

Dans le cas où l'on ne dispose que d'une seule mesure, on peut calculer une incertitude type. On doit dans ce cas identifier toutes les sources d'erreur possibles. Les erreurs se sommant quadratiquement, une erreur 10 fois plus petite qu'une autre donnera une incertitude 100 fois plus faible, et on peut donc la négliger. Il faut donc identifier les sources d'erreur prépondérantes.

Les sources peuvent être : étalonnage, unité, graduation verrerie, opérateur, protocole...

Lorsqu'une grandeur est calculée à partir d'autres grandeurs mesurées, on utilise la composition des incertitudes. Par exemple, dans le cas d'un titrage :

$$C = \frac{C_B V_{eq}}{V_A}$$

on a

$$\frac{\Delta C}{C} = \sqrt{\left(\frac{\Delta C_B}{C_B}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{eq}}{V_{eq}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A}\right)^2}$$

Conclusion

On a abordé aujourd'hui les principales méthodes de détermination de concentration en chimie. Il y a bien sûr d'autres lois qui peuvent être utilisées (loi des gaz parfaits pour déterminer des concentrations en gaz, méthodes gravimétriques par mesure de masse dans le cas de précipitation).

Toutes ces méthodes sont essentielles pour effectuer des contrôles de qualité. Elles présentent aussi un enjeu majeur pour quantifier la cinétique des réactions.

Nous avons vu aussi qu'un résultat ne peut être présenté sans une incertitude qui permet de fournir une estimation de la précision dudit résultat. Une mesure sans incertitude n'est pas informative.

Questions et commentaires

- Exemple dosage avec espèces de couleurs différentes? ions chromate, qui avec l'argent qui vont former un précipité rouge (indicateur de fin de réaction). Tant qu'il y a des ions chlorure, la réaction favorisée est AgCl. Quand il n'y a plus de Cl, réaction avec Ag.
- Pourquoi les indicateurs colorés changent de couleur? Les indicateurs acido-basiques sont des couples acides bases avec leurs espèces de différentes couleurs. Autour du pK_a , changement de prédominance.
- Étalonnage du pH-mètre ne va pas changer l'évolution de la courbe. On pourra quand même repérer l'équivalence, même sans étalonnage. On aura juste des valeurs de pH fausses.
- Il faut que le saut de pH soit suffisamment ample pour repérer l'équivalence. Donc pas faisable avec acides ou bases trop faibles (exemple, NH_4^+).
- Diode pas trop soluble dans l'eau. Comment on fait pour préparer une solution? On ajoute du iodure de potassium. On forme du I_3^- .
- Produit pharmaceutique contenant du diiode? Bétadine.

6 Cinétique et catalyse (Lycée)

7 Séparations, purifications, contrôles de pureté (Lycée)

Pré-requis :

- Chimie organique (1ère), estérification
- Solvants, solubilité
- Acides et bases
- États de la matière et changements d'état
- Spectroscopie, CCM

Biblio :

- La chimie expérimentale - 2 Chimie organique et minérale, R. Barbe, J.-F. Le Maréchal (les manips)
- Techniques expérimentales en chimie, Travaux pratiques, A.-S. Bernard, S. Clède et al. (explications des montages)
- Épreuves orales de chimie, CAPES / Agrégation, Physique / Chimie, Dunod, F. Porteu-De-Buchère (fiches pratiques - théorie méthodes purification, identification)

Introduction

À l'issue d'une réaction de chimie organique, ou dans la nature, les produits chimiques sont rarement isolés, mais plutôt mélangés. On appelle ce mélange le **brut réactionnel** : c'est le mélange des composés au cours ou à la fin d'une réaction.

Lorsqu'on s'intéresse à la synthèse d'un produit en particulier, celui-ci est donc généralement non isolé et non pur à la fin de la réaction. Il faut donc choisir et appliquer des techniques de séparation et de purification pour pouvoir récupérer le produit qui nous intéresse.

Une fois ces étapes de purification réalisées, il faut également vérifier que le produit obtenu est bien pur en effectuant des contrôles de pureté. On comprend bien évidemment que dans l'industrie, la qualité des techniques de purification et de contrôle de pureté est essentielle lors de la synthèse de composés chimiques.

On va aujourd'hui reprendre l'exemple de deux synthèses différentes pour illustrer ces différents procédés de façon non-exhaustive. D'abord en s'intéressant à la synthèse d'un solide, puis à celle d'un liquide.

I Synthèse d'un solide : l'acide acétylsalicylique

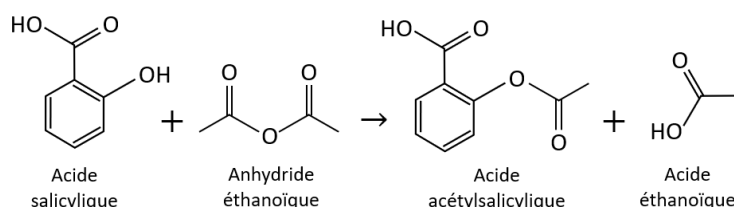
Principal principe actif de l'aspirine, médicament commercialisé depuis 1899.

Sa synthèse est très intéressante car elle permet de mettre en œuvre des techniques élémentaires de synthèse, de purification et d'analyse en chimie organique.

I.1 Réaction de synthèse

MANIP (à l'avance) : Synthèse de l'acide acétylsalicylique (Le Maréchal 2 p.151)

On réalise ici la synthèse de l'acide acétylsalicylique à partir de l'acide salicylique selon la réaction suivante : On ajoute de l'acide sulfurique qui joue le rôle de catalyseur.



Mentionner la sécurité, pictogrammes, caractéristiques de produits utilisés.

On chauffe la réaction pour améliorer la cinétique. On laisse la réaction se faire au bain-marie pendant 15 min.

I.2 Extraction du produit

A température ambiante, l'acide acétylsalicylique est solide. Une fois que la réaction est terminée, on verse donc le brut réactionnel dans un mélange glace eau afin que le produit cristallise.

On va ensuite séparer les phases solide et liquide. Lorsqu'on récupère la phase solide, on parle d'**essorage**. Si on voulait récupérer la phase liquide, on parlerait de **filtration**.

Deux montages sont possibles :

- Filtration par gravité, avec un entonnoir et un papier filtre plissé. Méthode lente et séparation solide/liquide non optimale.
- Filtration sous vide, avec un entonnoir Büchner ou entonnoir en verre fritté. L'aspiration du liquide est réalisée par une trompe à eau ou une pompe.

On réalise ensuite un lavage après l'essorage, avec un solvant (ici, eau froide), pour entraîner le liquide restant.

I.3 Purification

Une fois la phase solide séparée de la phase liquide, il peut rester des impuretés présentes. On doit donc effectuer une étape de purification pour éliminer ces dernières. Ici, on réalise une recristallisation (à faire en direct).

Le principe de la recristallisation repose sur les différences de solubilité à froid et à chaud de l'espèce à purifier et des impuretés.

Le choix du **solvant de recristallisation** est primordial. Le produit d'intérêt doit y être insoluble à froid et soluble à chaud. Il faut utiliser le minimum de solvant possible pour minimiser les pertes de produit. On chauffe pour dissoudre produit et impuretés, puis on laisse refroidir lentement. Le produit recristallise, tandis que les impuretés, solubles à froid, restent dans la phase liquide (quantité trop faible pour recristalliser).

Le montage est similaire à celui utilisé pour la synthèse. On utilise comme solvant un mélange méthanol/eau 1/5. L'acide acétylsalicylique est très soluble dans l'éthanol, il ne faut donc pas trop en mettre.

Une fois la recristallisation effectuée, on effectue un nouvel essorage, et un séchage du produit (on presse celui-ci avec un tapon). On peut éventuellement placer celui-ci à l'étuve.

On peut alors peser la masse de produit purifié obtenu et calculer le rendement de la synthèse (le faire).

Transition : il faut maintenant vérifier que le produit obtenu est bien pur.

I.4 Contrôle de pureté

Il existe de nombreuses techniques de contrôle de pureté, plus ou moins faciles à mettre en œuvre. On va ici en montrer deux.

Température de fusion (à faire en direct avec le composé purifié, l'avoir fait à l'avance avec le composé avant purification)

Cette technique repose sur la détermination d'une caractéristique physique (ici, la température de fusion) du produit obtenu. Ces valeurs sont généralement tabulées et sensibles à la présence d'impuretés.

- $T_f^{\text{mes}} < T_f^{\text{tab}}$, il y a des impuretés
- $T_f^{\text{mes}} > T_f^{\text{tab}}$, il reste des solvants volatiles (ici, l'eau)

On utilise un banc Kofler (voir diapo). Il doit être allumé au moins une demi-heure avant son utilisation pour que la plaque de métal soit à l'équilibre thermique.

Remarques sécurité : banc très chaud, pas de gants, pas de produits inflammables à portée!

Avant chaque mesure, on doit étalonner le banc avec un solide étalon (température de fusion tabulée).

On choisit judicieusement un étalon dont le point de fusion est proche de celui du produit que l'on veut étudier (limiter les incertitudes).

Après étalonnage, on nettoie à sec puis à l'éthanol la plaque du banc.

L'incertitude de mesure avec cet appareil est de 1 degré.

Remarques :

- On sèche le solide entre deux feuilles de papier filtre avant de le placer sur la plaque.
- Il faut déplacer le produit lentement, pour laisser le temps à l'équilibre thermique de s'établir. On commence une dizaine de degrés en dessous de la température attendue.
- On déplace le solide en diagonale et pour mesurer le point de fusion, on se positionne de telle sorte que la moitié du solide ait fondu.

Chromatographie sur couche mince (CCM) (l'avoir faite en préparation)

Une autre technique de contrôle de pureté, qu'on a déjà abordée en cours, est la CCM.

On peut utiliser la CCM pour identifier la ou les substances présentes dans un mélange.

Le principe de séparation est basé sur les équilibres de partage des composés entre deux phases :

- Une phase fixe (stationnaire) déposée sur un support. Généralement de la silice. Très polaire.
- Une phase mobile : l'éluant. Souvent un liquide très volatil.

On fait tremper le bas de la plaque dans l'éluant et celui-ci va migrer le long de celle-ci par capillarité, entraînant les composés à identifier. Leur migration dépend de deux critères :

- Leur solubilité dans la phase mobile (plus elle est élevée, plus le soluté migre).
- Leur affinité pour la phase fixe (moins elle est élevée, plus le soluté migre).

Une fois la migration du solvant terminée (à 1 ou 2 cm du haut de la plaque), on repère le front de l'éluant au crayon, puis, dans le cas d'espèces émettant de la lumière dans le visible, on distingue directement les tâches de migration.

On appelle rapport frontal le rapport entre la distance de migration d'un soluté et celle de l'éluant.

Sinon, on peut utiliser des réactifs spécifiques pour révéler ou révéler sous lumière UV (en se protégeant les yeux!).

Montrer le résultat de la CCM effectuée pour l'acide acétylsalicylique purifié obtenu.

Test de présence de phénol (UNIQUEMENT SI TEMPS!) Lors des contrôles de pureté, si les composés à identifier ont des fonctions particulières, il est possible d'identifier celles-ci en effectuant des tests de ces fonctions.

Ici, on peut tester le produit non purifié et le produit purifié avec une solution de chlorure de fer(III).

Grâce à son groupe OH, le phénol forme un complexe coloré avec les ions fer(III). Dans le produit non purifié, on peut donc détecter la présence d'acide salicylique restante, tandis que le produit purifié n'en contient pas.

Transition : On a vu quelques méthodes de séparation, purification et contrôle de pureté dans le cas d'un produit solide. On va maintenant s'intéresser à un produit liquide.

II Synthèse d'un liquide : l'éthanoate de linalyle

L'éthanoate de linalyle est un ester. Il s'agit du principal composant des huiles essentielles de lavande et de bergamote et il dégage une odeur de lavande.

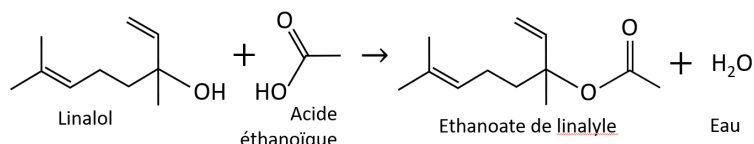
On va ici utiliser un protocole original et réaliser la synthèse avec un chauffage au micro-ondes au lieu de l'habituel montage à reflux.

II.1 Réaction de synthèse

MANIP : Synthèse de composés odorants (Le Maréchal 2 p.76)

(synthèse en direct si ça a bien marché en préparation, extraction et séchage en direct, avoir filtré puis évaporé le solvant à l'avance)

Pour synthétiser l'éthanoate de linalyle, On réalise l'estérification de l'acide éthanoïque avec du linalol, selon la réaction suivante : On utilise ici de l'acide para-toluène sulfonique ($C_7H_8O_3S$) comme catalyseur



de la réaction. Le chauffage est assuré par des micro-ondes.

La réaction étant très odorante, il est préférable de la faire sous hotte pour le confort olfactif mais ce n'est pas nécessaire pour autant.

Comme pour tout à l'heure, il va falloir récupérer, purifier et contrôler le produit qui nous intéresse.

II.2 Extraction du produit

Contrairement à tout à l'heure, où le produit était sous forme solide à froid, le brut réactionnel est complètement liquide.

On va donc utiliser une technique de séparation de liquide : l'extraction liquide-liquide.

Le principe de cette extraction repose sur la différence d'affinité des produits entre deux phases liquides non miscibles de densité différentes : la phase organique et la phase aqueuse.

Lorsque le produit d'intérêt est transféré d'une phase à l'autre, on parle d'**extraction**. Lorsque ce sont tous les autres produits qui changent de phase, on parle de **lavage**.

Nous allons ici réaliser un lavage pour isoler l'éthanoate de linalyle des réactifs éventuels restants, du catalyseur et de l'eau, second produit de la réaction.

On dilue le brut réactionnel dans du diéthyléther, dans lequel l'éthanoate de linalyle est très soluble, et on lave avec de l'eau.

On effectue cette opération dans une ampoule à décanter, qui permet une agitation efficace (on maximise le contact entre les deux phases pour maximiser le transfert des produits d'une phase à l'autre).

Remarques :

- Il est important de dégazer après l'agitation.
- Si les gaz sont toxiques, on dégaze évidemment sous hotte aspirante.
- Généralement, on introduit les phases en proportions similaires.
- **Il est plus efficaces de réaliser 3 extractions/lavages de volume V qu'une seule de volume 3V!**

Après avoir agité et dégazé plusieurs fois, on laisse reposer le mélange et on attend que les phases se séparent, puis on peut récupérer celles-ci dans des contenants différents.

On ajoute ensuite dans la phase organique une solution saturée en bicarbonate de soude pour neutraliser l'acide éthanoïque et l'acide para-toluène sulfonique. Attention, dégagement de CO_2 donc dans un erlenmeyer puis après agitation, ampoule à décanter. On vérifie qu'on a bien neutralisé l'acide en contrôlant que le pH de la phase aqueuse est basique.

On sèche enfin la phase organique en ajoutant un sel anhydre, ici le sulfate de sodium anhydre, qui va s'agréger avec l'eau restante. Puis on filtre par gravité.

II.3 Purification

On peut d'ores et déjà sentir le produit : on dépose quelques gouttes sur du papier filtre. En agitant, comme le solvant est très volatile, il s'évapore.

Pour purifier le reste de la solution, on va devoir éliminer le solvant (diéthyldéther). C'est un solvat très volatile et une distillation simple suffit.

On utilise un évaporateur rotatif, soit à température ambiante et faible abaissement de pression (850 mbar), soit avec un bain de 35 degrés et sans dépression.

On aura pris soin de peser le ballon vide afin de pouvoir calculer le rendement de la synthèse une fois la purification terminée.

II.4 Contrôle de pureté

Comme pour la première réaction, il est nécessaire de conclure la synthèse par un contrôle de la pureté obtenue.

Plusieurs techniques sont possibles pour contrôler la pureté d'un liquide. Comme pour le solide, on peut mesurer une caractéristique physique, comme la température d'ébullition, ou l'indice de réfraction, par exemple.

Mesure de l'indice de réfraction La réfractométrie permet la mesure de l'indice de réfraction d'un milieu. Elle se base sur les lois de Snell-Descartes de la réfraction. Les indices de réfraction n sont tabulés en fonction de la température ambiante.

Remarque : n augmente avec la fraction molaire. Si présence d'impuretés, l'indice diminue donc.

On dépose une goutte du liquide entre deux prismes et on éclaire le système avec une lumière en incidence rasante. Un viseur en sortie de prisme permet de voir la limite (très nette) entre la plage sombre et la plage illuminée.

On place cette limite à la croisée des réticules et on lit précisément la valeur de n .

Spectrométrie infra-rouge Une autre possibilité d'identification en chimie organique est la réalisation d'un spectre infrarouge, qu'on a déjà abordée en cours. On peut alors repérer les bandes d'absorptions caractéristiques des liaisons et en déduire la présence ou non d'un produit.

Avoir réaliser un spectre IR du produit pur, et éventuellement du produit non pur. Montrer les bandes caractéristiques.

Chromatographie sur couche mince A faire en backup si la réfractométrie ne marche pas, et si temps, présenter les résultats.

Conclusion

Au cours de cette leçon, on a fait une revue non-exhaustive de méthodes de séparation, purification et contrôle de pureté. Ces trois étapes sont essentielles à toute synthèse d'un composé, ou même simplement à son extraction (exemple, extraction d'huile essentielle et distillation).

Il en existe bien sûr d'autres, comme la spectrométrie RMN ou des tests d'espèces particulières.

Il est important de bien savoir les réaliser et de comprendre le principe de fonctionnement de ces méthodes.

De nombreuses industries exploitent ces techniques.

8 Stratégie de synthèse (Lycée)

Pré-requis :

- Réaction chimique, réaction équilibrée
- Cinétique et catalyse (LC06)
- Séparations, purifications, et contrôles de pureté (LC07)
- Réactions d'oxydoréduction et acido-basiques
- Chimie organique (1ère), groupes fonctionnels caractéristiques, synthèse organique
- CCM et spectroscopie

Biblio :

- Physique Chimie TS, 2012, Collection Dulaurans Durupthy, hachette Education
- La chimie expérimentale - 2 Chimie organique et minérale, R. Barbe, J.-F. Le Maréchal (manip)
- Épreuves orales de chimie, CAPES / Agrégation, Physique / Chimie, Dunod, F. Porteu-De-Buchère (p.307)
- <http://p4.storage.canalblog.com/48/46/1380439/106984509.pdf> (2ème protocole)
- <https://labotp.org/TPTSLPOLA/TS-TPC13-Aspirine.pdf> (2ème protocole bis)
- <https://martinbourhis.monsite-orange.fr/file/788fc990cd27a66e269cc8ed944cd0ec.pdf> (synthèse paracétamol)
- <https://national.udppc.asso.fr/attachments/article/590/Peptides.pdf> (protection peptidique)

Introduction

Dans les cours précédents, on a découvert les différentes étapes des synthèses et les montages expérimentaux régulièrement employés en synthèse organique.

Mais la synthèse est un procédé généralement utilisé dans l'industrie, ou en laboratoire, qui a un coût et permet de produire une quantité de produit donné à partir de quantités en réactifs. Autrement dit, les réactions de synthèse ont rendement. Comment peut-on améliorer ce rendement? Quelles stratégies utiliser en synthèse (ici, organique) pour minimiser les coûts, les pertes, les risques et maximiser le temps et surtout le rendement des réactions?

Comment peut-on s'assurer que la réaction recherchée est bien celle qui va se produire?

On va discuter de l'optimisation d'une synthèse en prenant comme exemple la synthèse de l'aspirine (acide acétylsalicylique), puis on s'intéressera à la sélectivité des réactions.

L'acide acétylsalicylique est le principal principe actif de l'aspirine, médicament commercialisé depuis 1899. Il s'agit de l'un des médicaments les plus consommés avec le paracétamol.

I Optimisation d'une synthèse organique

I.1 Rôle des espèces et choix de protocole

(voir livre TS) Lorsqu'on souhaite synthétiser un composé organique, nombre de paramètres sont à choisir avant de commencer à manipuler :

- Les **réactifs** et leurs **quantités**. Souvent, on introduit un réactif en excès pour déplacer l'équilibre dans le sens de la réaction. On choisit généralement le moins coûteux.
- Le **solvant**. Il sert à solubiliser les réactifs et contrôler la température du milieu réactionnel.
- Un **catalyseur**. Les réactions sont souvent lentes et il permet de les accélérer.
- Les paramètres expérimentaux : **température**, **durée**, etc.
- Le **montage** expérimental.

Ces choix sont généralement faits de façon à maximiser le rendement et minimiser le coût, mais il faut également tenir compte de :

- la dangerosité des produits utilisés,
- l'impact sur l'environnement.

I.2 Choix du protocole

On va comparer ici deux protocoles et choisir le plus adapté. (Montrer les diapos de protocoles, discuter de la dangerosité des réactifs, du coût, du solvant, des conditions à respecter)

- Protocole 1 : (Le Maréchal 2 p.151) acide acétylsalicylique + anhydride éthanoïque (en excès, joue le rôle de solvant) donne aspirine + eau. Catalyseur = acide sulfurique concentré (attention, sous hotte, gants, lunettes).
- Protocole 2 : acide acétyl salicylique + chlorure d'éthanoyle donne aspirine plus chlorure. Solvant = dichlorométhane, il faut être en présence d'une base, ici, le triéthylamine. La réaction doit être maintenue à 0 degrés, la verrerie doit être très sèche et il faut une circulation de gaz (comme diazote) pour éviter contact avec air (car dangereux).

On choisit le protocole 1, moins coûteux, moins de pertes (pas d'ajout de solvant et moins de quantité de matière apportée) et surtout moins dangereux.

I.3 Réaction de synthèse

La réaction est une réaction thermodynamiquement favorable d'estérification.

On utilise un montage de chauffage à reflux, en chauffant le ballon au bain-marie à 65, 70°C. Le chauffage sert à accélérer la réaction, qui serait trop lente sinon. On laisse chauffer pendant 15 min.

Une fois la réaction terminée, on verse le brut réactionnel dans un mélange eau distillée-glace (75 g) en agitant. L'eau permet de neutraliser d'hydrolyser l'anhydride éthanoïque et de cristalliser l'acide acétylsalicylique, peu soluble à froid.

Il nous faut ensuite isoler et purifier l'acide acétylsalicylique produit.

I.4 Séparation, purification et contrôles de pureté

Onessore la phase solide en filtrant le brut sur filtre Büchner, puis on la lave à l'eau distillée très froide (plus l'eau est froide, moins on perdra d'aspirine fabriquée).

On pourrait tester le produit obtenu à ce stade, et on constaterait qu'il contient des impuretés. On va donc le purifier en le recristallisant.

On utilise un nouveau montage de chauffage à reflux, et utilise comme solvant un mélange méthanol/eau en proportion 1/5. On ajoute le minimum de solvant nécessaire pour dissoudre à chaud tout le produit obtenu. Puis on laisse refroidir lentement et onessore à nouveau sur filtre Büchner (presser avec un tapon, et/ou placer à l'étuve à 80°C pendant 25 min).

On peut vérifier que le produit est pur. On utilise ici deux méthodes (rappels d'autres techniques possibles) :

- Mesure de la température de fusion sur un banc Kofler. $T_{\text{fus}}^{\text{att}} \sim 138 - 140^\circ\text{C}$ (incertitude 1°C).
- Chromatographie sur couche mince (faite à l'avance, montrer le résultat). On compare acide salicylique, acide acétylsalicylique produit non purifié et produit purifié (solvant : éthanoate d'éthyle). Éluant : éthanoate d'éthyle/éthanol/acide éthanoïque (25/1/1). Révélation sous UV.

On constate si le produit est bien pur (normalement, oui). S'il ne l'est pas, il faut à nouveau le purifier (ne pas le faire, seulement le dire).

Transition : Maintenant qu'on a obtenu, isolé et purifié le produit désiré, on se demande si la synthèse a un bon rendement et comment on aurait pu l'améliorer celui-ci

I.5 Critères d'optimisation

Le critère absolu d'optimisation d'une synthèse est a priori le rendement. MAIS

- Le coût et la toxicité des réactifs utilisés (et la possibilité de recycler les produits indésirables en fin de synthèse) doivent être pris en compte.
- Lorsqu'on effectue une ou plusieurs étapes de purification, seul le calcul de rendement après ces étapes a du sens. On ne s'intéresse qu'au produit d'intérêt synthétisé. Mais chaque étape de purification diminue le rendement. Il faut donc trouver un compromis entre rendement et pureté.

Calculer le rendement de la réaction :

$$\eta = \frac{m_{\text{produit}}}{M_{\text{produit}}} \times \frac{M_{\text{réactif}}}{m_{\text{réactif}}} = \frac{m_{\text{produit}} \times 128,1}{180,2 \times m_{\text{réactif}}}$$

On fait un petit retour sur le protocole de synthèse choisi :

- On a utilisé un montage à reflux, dont l'avantage est d'éviter la perte de réactif.
- On s'est placé à une température élevée pour la cinétique mais pas trop pour éviter une dénaturation des réactifs ou produits.
- Ici, la durée de réaction choisie était courte. Dans l'industrie, il faut souvent faire un compromis entre avancement (donc rendement) et temps disponible pour la synthèse.
- L'ajout d'un catalyseur permet, comme la température, de grandement augmenter la vitesse des réactions.

Globalement, on se rappellera les différents facteurs sur lesquels on peut opérer pour optimiser la synthèse :

- Déplacement de l'équilibre, avec ajout d'un réactif en excès, élimination d'un produit (exemple Dean-Stark et élimination d'eau pour l'estérification), modification de la température ou de la pression.
- Changement de réactif pour avoir une réactivité plus favorable (on parle d'activation). Exemple de l'anhydride d'acide à la place d'acide carboxylique pour un rendement de 100% pour l'estérification.
- Apport d'énergie pour forcer une réaction dans le sens indirect (électrolyse, synthèse photochimique).
- Influer sur la cinétique avec la température et des catalyseurs.
- Transition : Ou jouer sur la sélectivité des fonctions d'un composé.

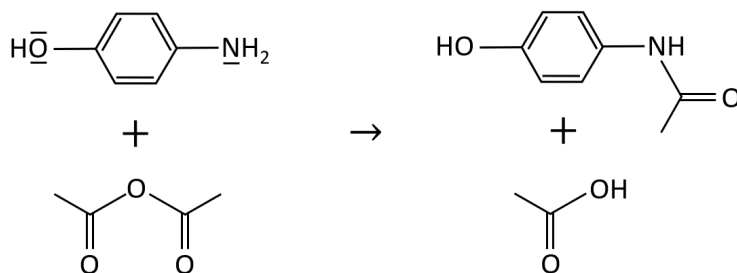
Mais qu'est-ce que c'est, la sélectivité ?

Paramètre extrêmement important qui peut changer du tout au tout le rendement.

II Sélectivité en chimie organique

Pour discuter de la sélectivité, on va s'intéresser théoriquement à la synthèse d'un autre médicament : le paracétamol.

Écrire la réaction au tableau. Para-aminophénol + anhydride éthanoïque donne paracétamol + acide éthanoïque. Discuter du protocole SI TEMPS. Para-aminophénol limitant, anhydride en excès. On doit

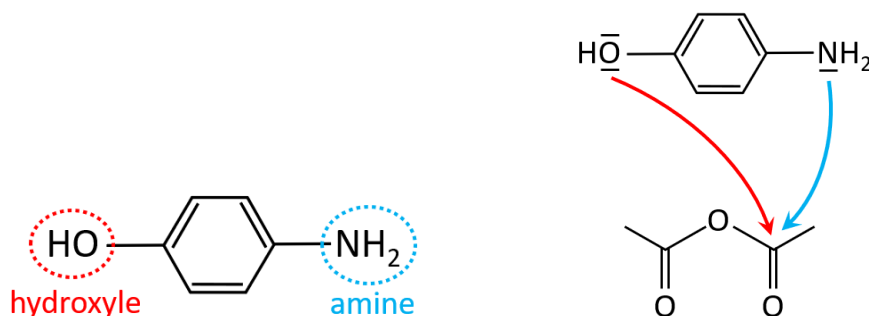


d'abord dissoudre le para-aminophénol dans eau + acide éthanoïque (peu soluble dans eau seule). Puis

on ajoute l'anhydride lentement et on laisse cristalliser. Puis recristallisation dans l'eau et séchage. (Voir dernière référence pour protocole)

II.1 Réactifs chimiosélectifs

Si on s'intéresse de plus près à la réaction qui se produit, on remarque que le para-aminophénol possède deux sites capables de réagir avec l'anhydride éthanoïque. Dessiner les deux molécules aux tableaux. Entourer les groupements fonctionnels, puis montrer les mouvements possibles d'électrons avec le formalisme des flèches courbes. On dit que le para-aminophénol est un **composé polyfonctionnel**. Il possède



plusieurs groupes caractéristiques.

Quand on fait la réaction de synthèse, il se forme très majoritairement du paracétamol. L'anhydride éthanoïque a principalement réagi avec la fonction amine.

On dit que la réaction est **sélective** : parmi plusieurs fonctions d'une même molécule, l'une d'elles réagit **préférentiellement** avec le réactif.

Le réactif est dit **chimiosélectif**.

Quand on peut, on va choisir des réactifs chimiosélectifs afin de privilégier la formation du produit d'intérêt en réalisant une réaction sélective. C'est le cas par exemple pour la synthèse du paracétamol qu'on vient de voir. Si la réaction n'était pas chimiosélective, le rendement serait bien plus faible, car on produirait également un produit indésirable.

Transition : Comment faire quand on ne peut pas mettre en œuvre une telle réaction et que plusieurs groupes peuvent réagir ?

II.2 Protection de fonctions

Pour éviter à un groupe fonctionnel d'une molécule polyfonctionnelle de réagir, on peut le protéger avec un **groupe protecteur**. Il s'agit d'un groupe qu'on crée volontairement qui va bloquer la réactivité de la fonction. celle-ci est temporairement transformée en une autre fonction.

Un groupe protecteur doit :

- réagir de manière sélective (bloque uniquement la fonction souhaitée),
- résister aux réactions suivantes,
- pouvoir être enlevé facilement, également de façon sélective.

Notons que l'usage de protection ajoute nécessairement au moins deux étapes supplémentaires : protection et déprotection. Il faut donc que ces étapes aient un très bon rendement pour ne pas trop diminuer le rendement global de la réaction.

II.3 Application à la synthèse peptidique

Un peptide est une molécule constituée d'un enchaînement d'acides aminés liés par des liaisons peptidiques (montrer diapo).

Chaque acide aminé ayant son groupement amine et son groupement carboxylique, la liaison peut se faire dans tous les sens. Par exemple, si on veut former un di-peptide alanine-glycine, on va faire réagir de l'alanine avec de la glycine. Quatre dipeptides différents peuvent se former (en pratique, des polypeptides peuvent même se former).

Montrer diapo et 4 dipeptides possibles.

Pour obtenir uniquement l'enchaînement qui nous intéresse, il va donc falloir protéger la fonction amine de l'alanine et la fonction acide carboxylique de la glycine.

Conclusion

Lorsqu'on veut synthétiser une molécule, il faut donc réfléchir à de nombreux paramètres pour optimiser le rendement de la réaction, mais aussi minimiser son coût et l'utilisation de produits toxiques (sécurité et pollution).

- Nature des réactifs et des produits : réfléchir à la sélectivité, est-ce que la réaction qu'on souhaite va se produire? Quel réactif pour maximiser le rendement?
- Solvant : Coût? Solubilité des espèces impliquées? Toxicité?
- Catalyseur : Améliorer la cinétique de la réaction.
- Paramètres expérimentaux : Durée, température, pression, etc.

Il faut comprendre les différentes étapes des réactions pour pouvoir établir des protocoles performants! Bien connaître les types de réaction, substitution, addition, élimination, acido-basique, oxydo-réduction, protection/déprotection.

Et il faut bien sûr se poser les questions des principes de la chimie verte.

9 Molécules d'intérêt biologique (Lycée)

Pré-requis :

— toto

Biblio :

— toto

Introduction

Conclusion

10 Solvants (CPGE)

Pré-requis :

- Liaisons covalente et ionique
- Moment dipolaire
- Liaisons inter-moléculaires (Van der Waals et hydrogène)
- Conductimétrie
- Titration redox

Biblio :

- Chimie MPSI Tout-En-Un, Dunod, B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète
- Chimie PCSI, Dunod, T. Barilero, M. Emond, R. Le Roux. (violet)
- [lien pour culture chimie verte](#)

Introduction

On a déjà défini ce qu'est un solvant au lycée. Il s'agit de l'espèce ultra-majoritaire en solution.

On va donner une définition précise pour poser le cadre de ce cours.

DEF Solvant : Liquide utilisé pour dissoudre des espèces chimiques (en petites proportions) appelées solutés.

Son rôle principal est de disperser les molécules ou les ions constituant le soluté. Il a également pour rôle d'absorber la chaleur des réactions impliquant les solutés afin d'éviter une surchauffe.

Même si celui-ci n'est pas écrit dans les équations de réaction, le choix d'un solvant est donc fondamental pour :

- Dissoudre une espèce
- Mettre en œuvre une réaction
- Purifier et isoler un produit

On commencera par un bref rappel sur les liaisons faibles, qui sont essentielles pour comprendre les propriétés des solvants.

Puis on discutera des propriétés des solvants et de leurs interactions avec d'autres espèces.

Enfin, on discutera de situations où le choix d'un solvant a toute son importance.

I Rappel sur les liaisons faibles

I.1 Interactions de Van der Waals

Attractives, courte portée (décroissance en $1/r^6$)

Dépendent de la polarité et polarisabilité des molécules impliquées. Montrer diapo.

~ qq kJ/mol.

I.2 Liaisons hydrogène

Interaction entre un hydrogène reliée à un atome A très électronégatif (F, O, N) et un atome B très électronégatif porteur d'un doublet non-liant. Dessin au tableau exemple molécule eau.

~ 10 à 40 kJ/mol.

II Caractéristiques des solvants

On va considérer 3 caractéristiques physiques des solvants qui vont influencer sur leurs caractéristiques :

- Le moment dipolaire μ ,
- La permittivité relative ϵ_r ,
- L'aptitude à établir des liaisons hydrogène.

II.1 Polarité

Une molécule est dite polaire si son moment dipolaire est non nul.

Rappel : moment dipolaire en Debye, du - vers le + (en chimie).

Plus le moment dipolaire des molécules constituant le solvant est fort, plus elles vont générer un champ électrique fort.

Si le moment dipolaire est très important, on peut parler de solvant ionisant.

Montrer diapo, valeurs de moments dipolaires, solvant polaires (6 premiers).

II.2 Pouvoir dissociant

DEF : Le pouvoir dissociant d'un solvant est lié à sa capacité à séparer des ions de charges opposées.

Il dépend de la permittivité relative ϵ_r (sans unité) du solvant. Plus ϵ_r est grand, plus le solvant est dissociant.

Énergie d'interaction entre deux ions (on voit que ϵ_r intervient au dénominateur) :

$$U(r) = \frac{z_1 z_2 e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r}$$

Montrer diapo, valeurs de permittivités relatives.

MANIP : Différence conductivité NaCl dans eau et cyclohexane

Observations : on voit déjà que NaCl ne se dissout pas dans le cyclohexane, contrairement à l'eau.

Conductivité bien plus élevée dans l'eau (penser à soustraire la conductivité de l'eau seule).

II.3 Proticité

La proticité d'un solvant a trait à sa capacité à former des liaisons hydrogène.

Un solvant est dit protique (ou protogène) s'il possède au moins un hydrogène capable d'être impliqué dans une liaison hydrogène (H polarisé positivement).

Donc solvant donneur de proton.

Un solvant protique est forcément polaire.

Montrer diapo. Solvant protiques (4 premiers).

II.4 Classement des solvants

Montrer diapo, ordre des questions à se poser : polaire, protique, dissociant.

Généralement, solvants classés en 3 types :

- Polaires protiques (eau, alcools, acides carboxyliques)
- Polaires aprotiques (diméthylsulfoxyde DMSO, acétone, tétrahydrofurane THF, ...)
- Apolaires aprotiques (Cyclohexane, toluène, ...)

Transition : Maintenant qu'on a vu les différentes propriétés des solvants, comment est-ce qu'elles influencent leur comportement vis-à-vis des solutés et des autres solvants ?

III Dissolution, solubilité, miscibilité

III.1 Étapes de dissolution

Si composé ionique, plusieurs étapes :

- Ionisation : $\text{HCl} \rightarrow \{\text{H}^+ \text{Cl}^-\}$, favorisée par solvant polaire
- Dissociation : $\{\text{H}^+ \text{Cl}^-\} \rightarrow \text{H}^+ + \text{Cl}^-$, favorisée par solvant dissociant
- Solvatation : $\text{H}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{H}_{(\text{aq})}^+ + \text{Cl}_{(\text{aq})}^-$

Schéma solvatation molécules d'eau entourant anions et cations.

Remarque : pour solvant non-dissociant ou composé non ionique, juste solvatation.

III.2 Solubilité et miscibilité

On retiendra l'aphorisme "qui se ressemble s'assemble".

Une molécule sera plus soluble dans un solvant possédant les mêmes caractéristiques (polarité, proticité) (évoquer NaCl dans eau et cyclohexane utilisé précédemment).

De même, deux solvants aux mêmes caractéristiques seront miscibles.

Quand solvants non miscibles, séparation en deux phases et existence d'une interface entre les deux.

MANIP : Eau + éthanol (polaires, protiques) = miscibles. Eau + cyclohexane = non miscibles.

Transition : On va voir maintenant on peut tirer parti au laboratoire des propriétés des différents solvants.

IV Utilisations des solvants

Note : pas le temps de tout traiter probablement, garder en back-up pour les questions.

IV.1 Extraction liquide-liquide

DEF : L'extraction liquide-liquide consiste à transférer de façon la plus sélective possible une substance A présente dans le solvant S (contenant de nombreux solutés) vers un solvant S' non miscible à S et dans lequel A est le seul (ou quasiment) soluté.

Pour quantifier ce transfert, on introduit le coefficient de partage, qui est la constante d'équilibre de l'équilibre suivant :

$$A(S) = A(S')$$

Donc :

$$K^o = \frac{[A]_{S'}^{\text{éq}}}{[A]_S^{\text{éq}}}$$

On veut un coefficient très supérieur à 1 pour transfert efficace. En pratique, on réalise plusieurs fois l'extraction pour plus d'efficacité.

MANIP : Mesure coefficient partage diiode entre eau et cyclohexane (Chimie MPSI Tout-en-un p.278)

On mesure l'absorbance de la phase organique diluée 50 fois.

On titre 50mL de la phase aqueuse avec du thiosulfate de sodium.

On fait le rapport des concentrations obtenues : environ 70. On retrouve bien l'idée que les semblables s'assemblent.

IV.2 Recristallisation

Méthode de purification des solides fondée sur différence de solubilité entre produit d'intérêt et impuretés.

Choix du solvant en fonction des dites solubilités.

IV.3 Chromatographie sur couche mince (CCM)

IV.4 Catalyse par transfert de phase (CTP)

Conclusion, ouverture chimie verte

Solvants ont donc un rôle majeur dans de nombreux procédés chimiques pour diverses étapes (efficacité de synthèse, purification, identification, ...).

Important de comprendre leurs propriétés pour pouvoir choisir les solvants adaptés.

Beaucoup de solvants toxiques, volatiles, inflammables. beaucoup de consommation de matière avec les solvants.

On peut chercher à évoluer vers une chimie "plus verte" en minimisant l'utilisation des solvants quand cela est possible, ou en choisissant des solvants moins polluants.

Plusieurs choses à considérer : pollution due au solvant en lui-même, pollution dû au coût en énergie pour éliminer le solvant (expl eau pas toujours le plus "vert" finalement).

11 Corps purs et mélanges binaires (CPGE)

Pré-requis :

- États de la matière, changement d'état du corps pur
- Premier et second principe de la thermodynamique
- Potentiel chimique
- Variance d'un système thermodynamique

Biblio :

- Chimie tout-en-un PSI PSI*, B. Fosset et al., Dunod
- Cours de chimie 1ère année, J. Bottin, J.C. Mallet, Dunod Université
- Cours de chimie 2ème année, J. Bottin, J.C. Mallet, Dunod Université
- Expériences de chimie, aspects pédagogiques et séquences d'enseignement, F. Dunac, J. F. Le Marchal
- https://www.eleves.ens.fr/home/fillette/Alex_LC/19/Eutectic-Menthol-Phenol.pdf

Introduction

Dans cette leçon, on va étudier le comportement des corps purs et des mélanges binaires et identifier les différences fondamentales.

On a vu que le changement d'état isobare d'un corps pur se fait à température constante.

Que se passe-t-il si on refroidit un mélange de liquides? est-ce que les espèces se solidifient successivement chacune à leur point de fusion? Ou en même temps à une température constante? Ni l'un ni l'autre. On va voir que dans un mélange, du fait de la modification des interactions moléculaires, les propriétés physiques des constituants du mélange sont modifiées.

Lancer l'acquisition d'une courbe de refroidissement d'un mélange étain-plomb qu'on discutera dans la dernière partie de la leçon.

MANIP : Courbe d'analyse thermique mélange étain/plomb (voir poly TP, même principe que pour étain seul).

Lancer un mélange pas fait en préparation.

On peut déjà constater la modification des propriétés physiques avec un exemple simple familier : le salage des routes en hiver pour empêcher la formation de verglas.

MANIP : Fonte de glace dans un mélange eau/glace/sel (Expériences de chimie p.478). On ajoute à 100 g d'un mélange eau/glace environ 15 g de sel (il faut bien mélanger!).

Observations : la glace fond ET la température du mélange diminue. Comment expliquer ces observations? Que se passe-t-il lors des changements d'état d'un mélange?

On va d'abord discuter du corps pur, puis des mélanges binaires solide/liquide.

Notons qu'on va discuter uniquement d'évolutions isobares au cours de cette leçon, pour deux raisons :

- On travaille à pression atmosphérique donc il n'y a pas de variations de pression énorme.
- On travaille avec des phases condensées (solide et liquide) sur lesquelles la pression a une influence faible.

I Changement d'état du corps pur

RAPPEL Corps pur : Corps constitué d'une seule espèce chimique. À ne pas confondre avec un corps simple (un seul élément chimique).

I.1 Évolution et équilibre d'un corps pur diphasé

On a vu lors des cours précédents qu'en fonction des contraintes extérieures imposées, il existe un potentiel thermodynamique (une fonction extensive) qui décroît lors de l'évolution spontanée et qui est minimale à l'équilibre thermodynamique.

Pour un système évoluant à température et pression fixées, il s'agit de l'enthalpie libre $G (= H - TS)$. Lors de l'évolution vers, $dG = \sum_i \delta_i S$. À l'équilibre, $dG = 0$.

Pour un système constitué de deux phases α et β , l'additivité de l'enthalpie permet d'écrire

$$\begin{aligned} dG &= dG_\alpha + dG_\beta \\ \Leftrightarrow dG &= -(S_\alpha + S_\beta) dT + (V_\alpha + V_\beta) dP + \mu_\alpha^* dn_\alpha + \mu_\beta^* dn_\beta. \end{aligned}$$

Or $dP = 0$ et $dT = 0$ à pression et température fixées. et pour un système fermé, $dn = dn_\alpha + dn_\beta = 0$, d'où

$$dG = (\mu_\alpha^* - \mu_\beta^*) dn_\alpha.$$

On peut de ce résultat déduire l'évolution du mélange diphasique :

- Si $\mu_\alpha^* > \mu_\beta^*$, $dG < 0 \Rightarrow dn_\alpha < 0$: la matière passe de la phase α à la phase β .
- Si $\mu_\alpha^* < \mu_\beta^*$, $dG < 0 \Rightarrow dn_\alpha > 0$: la matière passe de la phase β à la phase α .

Pour avoir un **équilibre diphasique**, il faut nécessairement $\mu_\alpha^* = \mu_\beta^*$.

I.2 Représentation des équilibres

Puisqu'à l'équilibre diphasique, on a $\mu_\alpha^*(T, P) = \mu_\beta^*(T, P)$, alors la pression et la température ne sont pas indépendantes et donc $P = P_{\alpha\beta}(T)$.

Le diagramme de phases (T, P) est donc parfaitement adapté pour représenter les équilibres de phases d'un corps pur (montrer sur diapo).

On se rappelle que la variance caractérise le nombre de degrés de liberté du système. Elle est égale au nombre minimal de paramètres intensifs indépendants qu'il faut connaître pour connaître parfaitement l'état thermodynamique du système. dans le cas du corps pur, on va distinguer 3 cas selon le nombre de phases en présence, puisque la coexistence de phases impose une relation supplémentaire d'équilibre qui supprime un degré de liberté : $\nu = 2 - (\varphi - 1)$

- 1 phase : $\nu = 2$, P et T peuvent varier librement (zones hachurées du diagramme).
- 2 phases : $\nu = 1$, $P = P(T)$, la température impose la pression et vice-et-versa (courbes de vaporisation, fusion, sublimation), équilibre monovariant.
- 3 phases : $\nu = 0$, T et P sont fixées et ne peuvent pas varier, c'est le **point triple**.

L'outil principal qu'on va utiliser par la suite est la courbe d'analyse thermique (comme celle qu'on a lancée tout à l'heure). On a réalisé en préparation la courbe de refroidissement de l'étain pur.

MANIP : Courbe de solidification de l'étain (voir poly TP).

La forme est caractéristique d'un corps pur. Ici, la transformation est isobare, à pression atmosphérique, ce qui permet d'identifier très clairement le palier de solidification, pendant lequel les phases liquide et solide coexistent. L'équilibre est alors monovariant et la température est imposée par la pression.

Mentionner la surfusion si on la voit.

I.3 Aspect énergétique du changement d'état

Lors d'un changement d'état se produit un échange d'énergie et une variation d'entropie.

Pour un corps pur, puisque le changement d'état se fait à température constante et pression d'équilibre,

la fonction d'état adaptée pour quantifier la chaleur échangée est l'enthalpie.

On parle donc d'enthalpie massique (ou molaire) de changement d'état.

Lors du passage à un état moins condensé, plus désordonné, le système absorbe de la chaleur, donc $\Delta_{\text{fus}}H$, $\Delta_{\text{vap}}H$ et $\Delta_{\text{sub}}H$ sont positives.

Même s'il ne s'agit pas d'un corps pur mais d'un mélange, on commence à comprendre comment le système glace/eau/sel de tout à l'heure a pu refroidir, car pour que la glace fonde, il a bien fallu que de la chaleur soit absorbée du milieu.

Si temps, mais peu probable, faire une mesure d'enthalpie de changement d'état en direct.

MANIP : Mesure de l'enthalpie massique de vaporisation du diazote (voir poly TP).

Transition : Comment les propriétés des espèces se modifient-elles lorsqu'elles sont impliquées dans un mélange ? Que deviennent les équilibres de phase ?

II Mélange binaire avec miscibilité totale à l'état solide

Remarque : On ne parlera que de systèmes binaires de deux espèces non réactives.

On va envisager deux cas possibles dépendant de la phase solide. D'abord, on abordera le cas où la phase solide est unique et homogène, c'est à dire que les solides sont parfaitement miscibles et forment ce qu'on appelle une solution solide. On rencontre ce cas dans certains alliages en métallurgie.

Une miscibilité totale implique une grande proximité structurale des deux métaux (même réseau de cristallisation, rayon atomique similaire).

On verra ensuite le cas où la miscibilité des solides est nulle. (On ne parlera pas de miscibilité partielle).

II.1 Courbe d'analyse thermique et diagramme binaire

Variance :

Elle correspond au nombre de paramètres intensifs indépendants du système. Si le nombre de paramètres intensifs total est N et R le nombre de relations existant entre eux, alors $\nu = N - R$.

Pour un mélange binaire A – B composé de φ phases, il y a $N = 2 + 2\varphi$ paramètres intensifs : P , T et les fractions molaires des deux constituants du mélange dans chacune des phases.

Le nombre de relations est quant à lui composé de l'égalité des potentiels chimiques d'un constituants entre les différentes phases, soit $2(\varphi - 1)$, et la condition de normalisation des fractions molaires au sein de chaque phase, soit φ .

D'où $\nu = (2 + 2\varphi) - 2(\varphi - 1) - \varphi = 4 - \varphi$.

Diagramme binaire liquide/solide :

Pour le système binaire monophasé, soit liquide, soit solide, on a donc $\nu = 3$, la pression, la température et la composition du système sont indépendantes.

Pour le système biphasé, $\nu = 2$. Si on se place à P fixée (isobare), le système devient monovariant. Donc pour chaque valeur de T n'existe qu'une unique composition d'équilibre et les fractions molaires dans chaque phase dépendent de T :

$$x_A^l = f(T) \text{ et } x_A^s = g(T).$$

(Montrer slide avec diagramme binaire.) Dans un diagramme binaire liquide/solide, la courbe $x_A^l = f(T)$ s'appelle le **liquidus**. Elle sépare les zones de phase liquide et de mélange biphasique.

La courbe $x_A^s = g(T)$ s'appelle le **solidus**. Elle sépare les zones de phase solide et de mélange biphasique.

La zone délimitée par ces deux courbes est un fuseau dans lequel on a un équilibre biphasique.

Le diagramme binaire peut également se tracer en fonction de la fraction massique.

On peut déterminer les fractions molaires ou massiques d'un mélange biphasique à une température donnée grâce au diagramme : elles se lisent directement sur le solidus et le liquidus.

QUESTION : Comment déterminer $f(T)$ et $g(T)$?

Construction à partir des courbes d'analyse thermique :

Le diagramme binaire solide/liquide isobare se construit à partir des courbes d'analyse thermique $T(t)$ (montrer sur la diapo).

On voit bien que le changement d'état n'est plus monovariant (contrairement au corps pur), puisque la pression ne fixe pas la température.

La première rupture de pente correspond à l'apparition du premier grain de solide et la deuxième à la disparition de la dernière goutte de liquide. Selon la composition, les températures des ruptures de pente ne sont pas les mêmes, ce qui montre bien la dépendance composition/température.

On réalise des courbes pour différentes compositions de mélange et les températures de rupture de pente correspondant à l'apparition ou la disparition d'une phase, elles marquent les points respectifs du liquidus et du solidus.

Transition : Comment utiliser ces diagrammes pour déterminer la composition des phases d'un mélange ?

II.2 Théorème des moments chimiques

On considère un système binaire biphasique préparé avec $n = n_A + n_B$.

À l'équilibre, il y a n_A^l moles de A dans la phase liquide et n_A^s dans la phase solide, soit les fractions molaires

$$x_A^l = \frac{n_A^l}{n_A^l + n_B^l} \quad \text{et} \quad x_A^s = \frac{n_A^s}{n_A^s + n_B^s}.$$

La conservation de matière de l'espèce A donne

$$n_A = x_A^l n^l + x_A^s n^s \quad \Leftrightarrow \quad x_A (n^l + n^s) = x_A^l n^l + x_A^s n^s$$

$$\Leftrightarrow (x_A - x_A^l) n^l = (x_A^s - x_A) n^s \quad \Leftrightarrow \quad \boxed{\frac{n^l}{n^s} = \frac{x_A^s - x_A}{x_A - x_A^l}} \quad \text{théorème des moments chimiques}$$

Deux résultats très importants :

- Qualitatif : $\frac{n^l}{n^s} > 0 \Rightarrow x_A^s < x_A < x_A^l$ ou $x_A^l < x_A < x_A^s$, sinon système monophasique (voir diapo).
- Quantitatif : on peut calculer la quantité de matière présente dans chaque phase si on connaît la proportion du mélange et la température (si temps, traiter l'exemple p.219 du Tout-en-un Dunod).

Géométriquement, le théorème équivaut à $\frac{n^l}{n^s} = \frac{MM_s}{MM_l}$.

II.3 Notion de point indifférent

Pour certains solides totalement miscibles, le diagramme binaire solide/liquide isobare présente deux fuseaux qui se rejoignent en un point I dit **point indifférent** (montrer diapo). Il s'agit très souvent d'un minimum.

À la composition x^I , les phases liquides et solides ont la même composition.

Pour cette composition, la transition de phase se fait à température unique T^I .

Ces diagrammes sont peu nombreux mais on peut les rencontrer pour certains mélanges comme Au/Ni, Cr/Mo, Cu/Au, Cu/Mn, LiCl/NaCl.

On voit avec ces diagrammes un premier exemple de comment la température de fusion peut être abaissée, comme on a pu l'observer avec le mélange glace/sel.

Transition : Sauf dans certaines proportions particulière constituant les alliages, les solides ne sont jamais vraiment miscibles et il faut donc étudier un nouveau type de diagramme, dit à eutectique.

III Mélange binaire avec miscibilité nulle à l'état solide

Remarque : la miscibilité est toujours totale à l'état liquide.

Comme pour les phases solides miscibles, le diagramme binaire isobare se construit avec les courbes d'analyse thermique. On va voir ce qu'il en est de la courbe lancée en début de leçon et des autres compositions faites en préparation.

Expliquer l'allure de la courbe (voir Tout-en-un Dunod p.222), les ruptures de pentes :

- Apparition du premier cristal de Sn (Pb),
- Apparition du premier cristal de Pb (Sn),
- Disparition de la dernière goutte de liquide.

Montrer les points expérimentaux en parallèle du diagramme réel. Comparer les température de fusion des corps purs et l'eutectique ($T_{\text{fus,Pb}} = 327,5^\circ\text{C}$, $T_{\text{fus,Sn}} = 231,9^\circ\text{C}$ et $T_{\text{eut}} = 183^\circ\text{C}$ en proportion 38% de Pb et 62% de Sn). Remarque, ici miscibilité partielle en réalité, car facile à réaliser, mais on va seulement discuter de la miscibilité nulle.

Montrer sur diapo le diagramme théorique d'un mélange non miscible à l'état solide.

Liquidus composé de deux courbes. Solidus composé de trois segments (2 verticaux, 1 horizontal).

Le point de jonction des trois courbes est l'**eutectique** (grec = qui fond facilement).

Composition des phases selon la zone du diagramme. Le mélange est triphasé uniquement sur le pallier de l'eutectique, sur lequel $\nu = 2$ (à P fixée, $\nu' = 1$). Au point eutectique, $\nu' = 0$, la composition de la phase liquide et des phases solides sont identiques.

Retour sur le mélange glace/sel :

Revenons sur l'expérience de mélange glace sel faite en début de leçon (Dunac p.479, 480).

Le diagramme NaCl/H₂O est compliqué par l'existence de composés définis, dont on parlera dans une prochaine leçon. Si on ne s'intéresse qu'à la première partie, identique au précédent (montrer diapo).

Lorsqu'on a ajouté m_{sel} au $m_{\text{eau+glace}}$ à 0°C , le système n'est pas à l'équilibre. En effet, pour la fraction molaire de sel ajoutée et à cette température, le mélange biphasique n'est pas à l'équilibre. Le système évolue donc vers le liquidus pour tendre vers son équilibre.

On a donc de la glace qui fond, ce qui entraîne une baisse de température due à l'enthalpie de changement d'état $\Delta_{\text{fus}}H = 334 \text{ J/g}$.

Deux cas de figure sont possibles (préciser celui dans lequel on se trouvait pour l'expérience) :

- Soit toute la glace a fondu, dans ce cas le système final est monophasique liquide et on peut calculer la masse de glace qui a fondu (la chaleur absorbée pour la faire fondre ayant été prise au système eau/sel).
- Soit le système final est biphasique eau salée/glace, le système a atteint le liquidus et la température finale est $T(x_{\text{NaCl}})$.

On comprend donc en voyant ce diagramme pourquoi on utilise du sel pour déneiger les routes en hiver et empêcher la formation de verglas. L'ajout de sel est isotherme (le système se mettra en équilibre thermique avec l'extérieur) et il suffit d'ajouter la quantité de sel nécessaire pour sortir des conditions d'équilibre biphasique.

On note que si la température extérieure est inférieure à celle de l'eutectique, l'opération sera inefficace et le passage du chasse-neige est nécessaire.

Conclusion

Récap leçon avec importance variance et diagramme pour comprendre l'évolution d'un système et sa composition. On a vu sans le dire des diagrammes de miscibilités partielle (solides miscibles en certaines proportions) et des diagrammes avec composés définis (phénol/aniline, Mg/Zn). Ceux-ci ont des applications en métallurgie par exemple, avec la formation d'alliages particuliers.

12 Application du premier principe de la thermodynamique à la réaction chimique (CPGE)

Pré-requis :

- Premier principe de la thermodynamique
- Calorimétrie, valeur en eau d'un calorimètre
- Réactions acides/bases

Biblio :

- Épreuves orales de chimie, CAPES / Agrégation, Physique / Chimie, Dunod, F. Porteu-De-Buchère
- La chimie expérimentale, 1. Chimie générale, JF Le Maréchal
- Chimie MP-MP* PT-PT* Tout-En-Un, Dunod, B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète
- Florilège de chimie pratique, F. Daumarie et al.

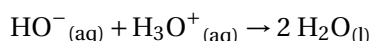
Introduction

MANIP : Caractère exothermique d'une réaction acide/base.

1) On mélange dans un premier bécher 50 mL de soude et 50 mL d'acide chlorhydrique à 1 mol/L et on mesure l'élévation de la température.

2) On fait pareil avec des solutions diluées 10 fois.

La réaction est totale :



On observe ici une élévation de la température (dégagement de chaleur) dû à la réaction chimique, liée aux quantités de matières mises en jeu.

Cet effet thermique montre la nécessité de décrire la réaction chimique avec les outils de la thermodynamique.

On va principalement s'intéresser aux transformations monobares, la plupart des réactions chimiques que l'on réalise se faisant à l'air libre, soit avec la pression atmosphérique comme pression imposée.

Rappel premier principe :

$$\Delta U = Q + W \quad \text{soit} \quad dU = \delta Q + \delta W = \delta Q - P_{\text{ext}}dV + \delta W_{\text{autres}}.$$

À pression constante $P = P_{\text{ext}}$, on s'intéresse plutôt à l'enthalpie $H = U + PV$:

$$dH = dU + PV = \delta Q - P_{\text{ext}}dV + \delta W_{\text{autres}} + P_{\text{ext}}dV \Rightarrow dH = \delta Q + \delta W_{\text{autres}},$$

soit $dH = Q$ si aucun autre travail que les forces de pression n'est échangé avec l'extérieur.

I Description thermodynamique de la réaction chimique

On s'intéresse ici à un système physico-chimique, c'est-à-dire un ensemble de constituants chimiques dans des états physiques définis, susceptibles d'évoluer par des réactions chimiques.

I.1 Grandeurs de réaction

On considère la réaction chimique $\alpha_1 A_1 + \dots + \alpha_r A_r = \alpha_{r+1} A_{r+1} + \dots + \alpha_{r+p} A_{r+p}$.

On peut écrire cette équation de réaction sous forme algébrique $\sum_i \nu_i A_i = 0$,

avec ν_i les coefficients stoechiométriques algébriques, < 0 pour les réactifs et > 0 pour les produits.

Pour caractériser l'état d'un système au cours d'une transformation chimique, on définit alors l'avancement ξ comme $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, soit $n_i(\xi) = n_{i,0} + \nu_i \xi$.

On peut alors décrire le système avec l'avancement et non plus les quantités de matières :

$$H(T, P, n_i) = H(T, P, \xi)$$

$$\Rightarrow dH = \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T, \xi} dP + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P, \xi} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P} d\xi.$$

On définit l'**enthalpie de réaction** $\Delta_r H = \left(\frac{\partial H}{\partial \xi} \right)_{T, P}$ (J/mol).

Elle correspond à la variation ΔH pour un avancement de 1 mol de la réaction.

Remarques :

- ξ dépend de l'équation de réaction. Toute grandeur de réaction $\Delta_r X$ est donc nécessairement attachée à l'équation de réaction.
- Pour une transformation isotherme isobare, $dH = \Delta_r H d\xi \Rightarrow \Delta H = \int_{\xi_1}^{\xi_2} \Delta_r H d\xi = \Delta_r H (\xi_2 - \xi_1)$.

Transition : Pour pouvoir faire des calculs, il faut avoir des valeurs tabulées. On va donc définir un état fictif particulier, l'état standard.

I.2 État standard et enthalpie standard de réaction

L'état standard est défini à la pression standard $P^\circ = 1$ bar pour une température donnée. Il peut être réel ou hypothétique.

Montrer sur diapo les états standards selon l'état des constituants. Approximation gaz = GP, solide ou liquide = pur, soluté = idéal.

Lorsqu'on étudie un système réel, on lui associe un état standard (même état mais avec les constituants dans leur état standard). Exemple de la réaction de formation de l'eau à 298 K, eau gazeuse est un état standard d'un système hypothétique, eau liquide état standard d'un système réel.

Lorsque tous les constituants d'un système sont dans leur état standard, on peut définir :

- L'**enthalpie standard de réaction** $\Delta_r H^\circ(T) = \left(\frac{\partial H^\circ}{\partial \xi} \right)_{T, P}$. Elle ne dépend que de T et s'exprime généralement en kJ/mol.
- La **capacité thermique standard à pression constante** $\Delta_r C_p^\circ(T) = \frac{d\Delta_r H^\circ(T)}{dT}$ (à avancement fixé).

On admet que pour les constituants qu'on étudie, on peut faire l'approximation $\Delta_r H \sim \Delta_r H^\circ(T)$. (Attention, pas vrai pour les autres grandeurs de réaction !)

Transition : Maintenant qu'on a défini ces concepts, peut-on décrire quantitativement les effets thermiques associés aux réactions chimiques ?

II Effets thermiques pour une transformation isobare

On se place en milieu isobare, donc on fait l'hypothèse que la réaction n'a pas d'influence sur la pression, ce qui revient à ne pas considérer de composé gazeux.

II.1 Évolution isobare et isotherme

On a vu que pour une transformation isotherme isobare, $\Delta H = \Delta_r H (\xi_2 - \xi_1)$. Si on part d'un avancement zéro jusqu'à ξ :

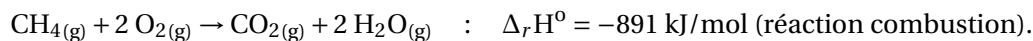
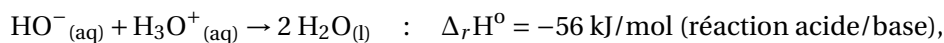
$$\Delta H = Q = \xi \Delta_r H \sim \xi \Delta_r H^\circ(T).$$

On peut faire l'approximation, dans une gamme de températures faible, que $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de T. C'est l'**approximation d'Ellingham** et le programme se limite à l'utilisation de cette approximation.

Le signe de l'enthalpie de réaction est donc informatif sur le caractère exothermique, endothermique ou athermique d'une réaction :

- $\Delta_r H^0 < 0$: exothermique,
- $\Delta_r H^0 = 0$: athermique,
- $\Delta_r H^0 > 0$: endothermique.

On donne quelques exemples de réactions, dont celle d'introduction :



On va maintenant montrer comment on peut mesurer une enthalpie de réaction et utiliser le caractère exothermique d'une réaction pour repérer la fin d'un titrage.

II.2 Détermination d'une enthalpie standard de réaction par calorimétrie

MANIP : Chaleur d'une réaction acido-basique (Le Maréchal p.257).

Avoir mesuré au préalable la valeur en eau du calorimètre. Calorimètre permet transformation adiabatique.

Avoir fait la série de mesures en préparation, faire une mesure pour un volume non utilisé (si nécessaire, ajuster la mesure en soustrayant la différence de températures initiales des deux mesures).

On voit que la température augmente avec l'ajout de soude, puis diminue ensuite.

Pour un ajout, comme l'enthalpie est une fonction d'état, on peut imaginer un chemin fictif menant de l'état initial à l'état final. On considère ici la transformation chimique isotherme suivie d'un échauffement isobare (voir sur diapo). La transformation étant adiabatique, ces deux variations d'enthalpie se compensent.

On peut écrire le bilan thermique des deux étapes fictives :

$$Q = (m_a + \mu + V_b \rho) C_{p,\text{eau}} (T - T_0) \quad \text{et} \quad Q = -C_b \times V_b \times \Delta_r H^0$$

$$\Rightarrow T = T_0 - \frac{V_b}{(m_a + \mu + V_b \rho)} \times \frac{C_b \times \Delta_r H^0}{C_{p,\text{eau}}}$$

On a tracé $T \left(\frac{V_b}{(m_a + \mu + V_b \rho)} \right)$. On obtient deux portions de droites (faux pour la deuxième mais bonne approximation). Leurs intersections nous donne le volume équivalent du titrage, et on détermine la concentration en soude. Avantage : pas besoin d'une mesure précise au volume équivalent!

Puis on déduit $\Delta_r H^0$ de la valeur de la première pente et de la concentration C_b trouvée. Comparer à la valeur tabulée $\Delta_r H^0 = -56 \text{ kJ/mol}$.

Transition : Il n'est pas toujours possible de déterminer l'enthalpie de réaction par calorimétrie. On peut se trouver à une température trop élevée, ou la réaction peut ne pas être unique, ou totale ou rapide. Il nous faut donc une méthode de calcul pour pouvoir accéder quand même à l'enthalpie de réaction.

III Calcul d'enthalpie de réaction et loi de Hess

III.1 Enthalpie standard de formation

Pour parvenir à calculer l'enthalpie standard de réaction, on va partir des « briques élémentaires » d'éléments chimiques.

DEF État standard de référence d'un élément : État standard (P^0 , T) du corps simple le plus stable dans la phase la plus stable. Montrer diapo exemples.

Corps simple = composé d'un seul élément (O_2 , He , ...).

DEF Réaction standard de formation : Réaction de formation d'une mole de composé dans l'état standard à partir des réactifs dans leur état standard de référence.

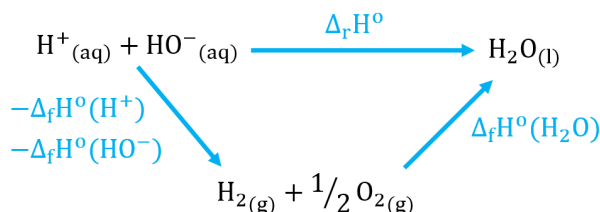
Exemple : $\text{H}_{2(g)} + 1/2 \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(g)}$.

DEF Enthalpie standard de formation : Enthalpie standard de réaction de la réaction standard de formation. Notée $\Delta_f H^\circ$. Égale à zéro pour un corps simple. Tabulées.

III.2 Loi de Hess

En construisant le cycle thermodynamique adéquat, on peut exprimer l'enthalpie standard de réaction à partir des enthalpies standard de formation des réactifs et des produits.

On reprend l'exemple de notre réaction d'introduction,



$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ (\text{H}_2\text{O}_{(l)}) - \Delta_f H^\circ (\text{H}^+_{(aq)}) - \Delta_f H^\circ (\text{HO}^-_{(aq)}) = (-285,8 - 0 + 230) \text{ kJ/mol} = -56 \text{ kJ/mol}$$

La relation entre les enthalpies standard de formation et l'enthalpie de réaction est la **loi de Hess** :

$$\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H^\circ(i)$$

III.3 Détermination par cycle de Hess

On peut généraliser la loi de Hess en décomposant toute réaction en une suite de réactions fictives pour déterminer son enthalpie de réaction.

On va appliquer ce principe à la réaction d'hydratation du carbonate de sodium.

Dessin du cycle de Hess si temps, sinon montrer diapo.

MANIP : Détermination de l'enthalpie d'hydratation du carbonate de sodium (Florilège p.97)

Avoir fait en préparation les mesures avec le sel anhydre. Faire devant le jury une mesure avec le sel hydraté.

On obtient des droites d'équation :

$$\Delta T = -\frac{\Delta_r H^\circ}{M_s} \times \frac{m_s}{\sum_i m_i C_{p,i}}$$

et on calcule $\Delta_{\text{hydratation}} H^\circ$ en faisant la différence des deux enthalpies standard de dissolution.

Conclusion

L'application du premier principe à la réaction chimique consiste *in fine* à réaliser des bilans d'énergie, ce qui est très utile mais ne suffit pas pour déterminer le sens d'évolution spontané d'une réaction. Il faut pour ça le deuxième principe, avec lequel on introduit les entropies standard de réaction et surtout la grandeur centrale en thermodynamique chimique : l'enthalpie libre standard.

13 Détermination de constantes d'équilibre (CPGE)

Pré-requis :

- Réactions acido-basiques
- Solubilité (notions)
- Réactions d'oxydo-réduction
- Spectrophotométrie, conductimétrie, extraction liquide-liquide, titrage

Biblio :

- Épreuves orales de chimie, CAPES / Agrégation, Physique / Chimie, Dunod, F. Porteu-De-Buchère
- Chimie MPSI Tout-En-Un, Dunod, B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète (ch1 2.4)
- Florilège de chimie pratique, F. Daumarie et al.

Introduction

Comme cela a été vu au lycée, les réactions chimiques peuvent être totales (jusqu'à épuisement du réactif limitant) ou **équilibrées** (jusqu'à atteinte d'une constante d'équilibre).

MANIP (quali) : Mise en évidence de la notion d'équilibre (Porteu p.67 exp A)

On met en évidence l'existence de l'équilibre entre deux complexes du cuivre (II). À l'équilibre, il y a **coexistence des réactifs et des produits**, dont le ratio est fixé par la constante d'équilibre, comme on le reverra dans un instant.

L'ajout de réactif ou de produit, ou l'élimination d'un constituant permet de déplacer l'équilibre. Un équilibre est **renversable**.

Dans cette leçon, on va rappeler ce qu'est la constante d'équilibre et introduire la notion d'activité chimique. Puis on s'attachera à montrer des méthodes expérimentales de détermination de constante d'équilibre.

I Activité et constante d'équilibre

I.1 Activité chimique

Un système physico-chimique est caractérisé par ses constituants (espèce chimique dans un état physique). Plusieurs grandeurs permettent de décrire la composition d'un tel système (expl densité). C'est le cas de l'**activité**.

Activité a_i d'un constituant A_i : grandeur thermodynamique **intensive sans dimension**, positive. On ne développe pas ici mais on admet que cette grandeur dépend de l'**état physique** du constituant.

Montrer diapo, activité corps pur, mélanges idéaux gazeux et solutions diluées. Définir $P^0 = 1$ bar pression standard, pression partielle et $C^0 = 1$ mol/L.

I.2 Constante d'équilibre

On se place dans le cas d'un équilibre physico-chimique :

- équilibre thermique : température uniforme et constante,
- équilibre mécanique : pression uniforme et constante,
- équilibre chimique : réaction équilibrée, tous les produits et réactifs en présence, composition constante, **équilibre dynamique** (réactions opposées ont toujours lieu mais à vitesse opposées).

On considère une transformation $\sum_i \nu_i A_i = 0$ (ν_i coefficients stoechiométriques algébriques). La **loi d'action de masse** (ou relation de Guldberg et Waage) précise que la composition d'un mélange réactionnel à l'équilibre peut être exprimée par une **constante thermodynamique d'équilibre** K^0 .

K^0 est sans unité, elle ne dépend que de T (constante thermo) et s'exprime en fonction des activités des

espèces en présences :

$$K^o = \prod_i a_i^{\nu_i}$$

Les constantes de réaction sont des grandeurs tabulées en fonction de la température.

Exemples :

$$\begin{aligned} \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\text{l})} &= \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \\ \Rightarrow K^o &= \frac{a_{\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}} a_{\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}}}{a_{\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}} a_{\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}}} = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}]^{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}]^{\text{éq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}]^{\text{éq}} C^o} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Ni}_{(\text{s})} + 4 \text{CO}_{(\text{g})} &= \text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})} \\ \Rightarrow K^o &= \frac{a_{\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}}}{a_{\text{Ni}_{(\text{s})}} a_{\text{CO}_{(\text{g})}}^4} = \frac{p_{\text{Ni}(\text{CO})_4}^{\text{éq}} P^{\text{o}3}}{p_{\text{CO}}^{\text{éq}}} \end{aligned}$$

I.3 Opérations sur la constante d'équilibre

Coefficients stoechiométriques :

Par convention, on écrit un bilan de réaction avec les coefficients les plus petits possibles. Ce n'est pas une obligation. Mais attention, une constante d'équilibre est associée à une écriture de bilan donnée.

$$\begin{aligned} \text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} &= 2 \text{HI}_{(\text{g})} \quad \Rightarrow \quad K_1^o = \frac{p_{\text{HI}}^{\text{éq}2}}{p_{\text{H}_2}^{\text{éq}} p_{\text{I}_2}^{\text{éq}}} \\ 2 \text{H}_{2(\text{g})} + 2 \text{I}_{2(\text{g})} &= 4 \text{HI}_{(\text{g})} \quad \Rightarrow \quad K_2^o = \frac{p_{\text{HI}}^{\text{éq}4}}{p_{\text{H}_2}^{\text{éq}2} p_{\text{I}_2}^{\text{éq}2}} = K_1^{\text{o}2} \end{aligned}$$

Sens de la réaction :

Le sens dans lequel on écrit la réaction a également un impact sur la constante d'équilibre.

$$2 \text{HI}_{(\text{g})} = \text{H}_{2(\text{g})} + \text{I}_{2(\text{g})} \quad \Rightarrow \quad K_{-1}^o = \frac{p_{\text{H}_2}^{\text{éq}} p_{\text{I}_2}^{\text{éq}}}{p_{\text{HI}}^{\text{éq}2}} = \frac{1}{K_1^o}$$

Somme d'équations :

Si un bilan est la somme de deux bilans de constantes d'équilibres connues, la constante d'équilibre est le produit des constantes d'équilibre (voir diapo).

Transition : On a rappelé ce qu'est une constante d'équilibre, maintenant on va voir quelques méthodes expérimentales pour les déterminer.

II Détermination expérimentale

II.1 Constante d'acidité par spectrophotométrie

Rappel constante d'acidité :

Pour un couple acide base AH/A^- , la constante d'activité est l'équilibre de la réaction de l'acide AH avec

l'eau :

$$K_A = \frac{[H_3O^+]_{\text{éq}} [A^-]_{\text{éq}}}{[AH]_{\text{éq}} C^o}, \quad pK_A = -\log K_A.$$

Rappel spectrophotométrie :

La spectrophotométrie consiste à mesurer l'absorbance d'une solution en fonction de la longueur d'onde incidente. Pour des faibles concentrations, l'absorbance est proportionnelle à la concentration, c'est la **loi de Beer-Lambert** :

$$A(\lambda) = l \sum_i \varepsilon_i(\lambda) C_i,$$

avec l épaisseur de la cuve, C_i concentration en l'espèce i , $\varepsilon_i(\lambda)$ coefficient d'extinction molaire de l'espèce i .

MANIP (préparé, 1 mesure en direct?) : Détermination constante d'acidité BBT (Porteu p.133, éventuellement faire des solutions intermédiaires, voir Le Maréchal p.142)

Un mot sur le BBT, voir diapo.

1) On a préparé une solution acide avec du BBT, une basique, et une solution de pH=7 (si temps, solutions intermédiaire dont on mesure le pH : attention, concentration en BBT doit être identique dans toutes).

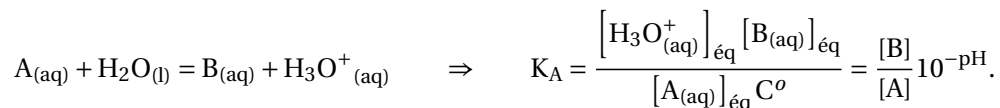
On a tracé les spectres d'absorption des trois solutions (faire un blanc avant les mesures!).

2) On s'est placé à la longueur d'onde d'absorption max de la solution basique et on a mesuré l'absorbance et le pH de solutions de différents pH.

Remarque : Si solutions préparées avec soin (même concentration BBT), on voit l'apparition d'un point commun aux spectres, le **point isobestique**. À cette longueur d'onde, l'absorbance de l'espèce basique et de l'espèce acide est la même, donc quel que soit le mélange, si la concentration totale est identique, cette valeur sera commune à tous les spectres!

Interprétation et calcul de K_A :

La réaction considérée et le K_A sont :



On pose $C = [A] + [B]$ et $x = [A]/C$ la proportion d'acide. Pour une longueur d'onde donnée λ ,

— solution acide : $A_a = \varepsilon_a l C$,

— solution basique : $A_b = \varepsilon_b l C$,

— solution quelconque : $A_x = \varepsilon_a l x C + \varepsilon_b l (1-x) C \Leftrightarrow x A_x + (1-x) A_b = x A_a + (1-x) A_b$.

$$x(A_x - A_a) = (1-x)(A_b - A_x) \Leftrightarrow \frac{x}{1-x} = \frac{[A]}{[B]} = \frac{10^{-\text{pH}}}{K_A} = \frac{A_b - A_x}{A_x - A_a} \Leftrightarrow \log\left(\frac{A_b - A_x}{A_x - A_a}\right) = pK_A - \text{pH}$$

On trace le logarithme des rapports d'absorbance en fonction du pH pour les solutions intermédiaires et on doit trouver une pente de -1 et le pK_A est l'ordonnée à l'origine (on doit trouver $\sim 7,1$).

II.2 Produit de solubilité par conductimétrie

Rappel conductimétrie :

Avec un conductimètre, en appliquant une tension alternative en deux plaques conductrices, on peut mesurer la capacité à conduire l'électricité (**conductivité**) d'une solution. La **loi de Kohlrausch**, vue au lycée, donne la relation entre la conductivité d'un électrolyte fort et les concentrations des différents ions le composant (valable pour des solutions diluées uniquement!) :

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^o [A_i].$$

Rappel solubilité :

Lorsqu'une espèce ionique solide se dissout dans un solvant (ici, l'eau), on appelle **produit de solubilité** la constante d'équilibre de la réaction de dissolution. Remarque : à l'équilibre, il y a présence de solide en solution!

On va réaliser mesurer le produit de solubilité du sulfate de calcium dans l'eau (voir diapo).

	$\text{CaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$		
EI	excès	0	0
EF	excès - s	s	s

FIGURE 2.1 – Calcul solubilité CaSO_4 : $s = \sqrt{K_s}$
 $K_s = 2,4 \cdot 10^{-5} \Rightarrow s = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$

MANIP : Mesure de la solubilité de CaSO_4 . (Le Maréchal p. 160)

Solution saturée créée en préparation, filtrée pour éliminer la phase solide.

On mesure la conductivité de la solution, on retranche celle de l'eau et on calcule s (voir tableau).

$$\sigma_{\text{sol}} - \sigma_{\text{eau}} = s \left(\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 \right) \Rightarrow K_s = s^2 = \left(\frac{\sigma_{\text{sol}} - \sigma_{\text{eau}}}{\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0} \right)^2$$

Comparer à $K_s^{\text{tab}} = 2,4 \cdot 10^{-5}$.

Transition : on a vu un équilibre homogène en phase aqueuse, un équilibre entre une phase liquide et une phase solide. On va voir un équilibre de partage entre deux phases liquides.

II.3 Coefficient de partage par titrage colorimétrique

Selon leur caractéristiques (polaires, protiques), les espèces ont plus ou moins d'affinité avec les différents solvants. C'est sur ce principe que se base l'extraction liquide/liquide vue au lycée. La constante d'équilibre d'une espèce en présence dans deux phases liquide est le **coefficient de partage**, qu'on va mesurer ici pour le diiode entre l'eau et le cyclohexane.

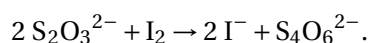
MANIP (préparé, 1 titrage en direct?) : Détermination coefficient de partage diiode (Florilège p.125)

(Faire un mélange, et si temps pendant préparation, faire les autres aussi, mais faire toutes les autres manip avant!)

On a préparé I_2 dans cyclohexane et on va ajouter de l'eau, agiter 30min, laisser décanter 15min, séparer les phases et les doser séparément avec du thiosulfate de sodium pour déterminer la concentration de I_2 finale dans chacun des solvants.

$$\text{I}_{2(\text{aq})} = \text{I}_{2(\text{org})} \Rightarrow K^0 = \frac{[\text{I}_{2(\text{org})}]}{[\text{I}_{2(\text{aq})}]}$$

Équation du titrage (titrage colorimétrique) :



On s'attend à un coefficient de partage de 66 : diiode beaucoup plus soluble dans le cyclohexane!

III Influence de la température

MANIP (en direct) : Re-cristallisation, expérience de la pluie d'or (Le Maréchal, p.229)

On chauffe un tube à essai contenant un précipité de PbI_2 , celui-ci disparaît. On le place dans la glace.

Au bout de quelques minutes, petits cristaux dorés.

Si temps, sinon lien vidéo (entre 2min12 et 2min35) : <https://youtu.be/Nz0AUzteNaw?t=132>

On étudiera l'année prochaine plus en détail la relation entre constante d'équilibre et température (loi de Van't Hoff, à revoir pendant la préparation dans le livre de MP).

Conclusion

La composition de tous les systèmes physico-chimiques en équilibre peut être décrite au moyen de la constante d'équilibre, une constante thermodynamique qui ne dépend que de la température.

La connaissance de cette constante est informative sur le sens d'évolution du système, qui se déplace vers l'équilibre, et elle permet de comprendre sur quels paramètres influencer (concentration des réactifs, des produits) pour forcer le sens d'une réaction ou améliorer un rendement.

Selon les réactions, de nombreuses techniques expérimentales sont possibles pour déterminer ces constantes, dont on a vu quelques exemples aujourd'hui. À noter que la détermination de ces constantes se fait à une température donnée.

14 Cinétique homogène (CPGE)

Pré-requis :

— toto

Biblio :

— toto

Introduction

Conclusion

15 Évolution et équilibre chimique (CPGE)

Pré-requis :

— toto

Biblio :

— toto

Introduction

Conclusion

16 Diagrammes potentiel-pH (construction exclue) (CPGE)

Pré-requis :

— toto

Biblio :

— toto

Introduction

Conclusion

17 Corrosion humide des métaux (CPGE)

Pré-requis :

— toto

Biblio :

— toto

Introduction

Conclusion

18 Conversion réciproque d'énergie électrique en énergie chimique (CPGE)

Pré-requis :

— toto

Biblio :

— toto

Introduction

Conclusion

19 Solubilité (CPGE)

Pré-requis :

- Solvants, solutés, précipités
- Équilibre, constante d'équilibre, quotient réactionnel
- Notion d'activité
- Réactions acide/base
- Réactions de complexation
- Conductimétrie

Biblio :

- Chimie MPSI Tout-En-Un, Dunod, B. Fosset, J.B. Baudin, F. Lahitète
- Épreuves orales de chimie, CAPES / Agrégation, Physique / Chimie, Dunod, F. Porteu-De-Buchère
- La chimie expérimentale 1, JF Le Maréchal

Introduction

La solubilité est une notion qu'on peut facilement intuiter.

Lorsqu'on ajoute un solide dans l'eau (ou un autre solvant), il va se dissoudre jusqu'à une certaine quantité, au-delà de laquelle on va garder du solide.

MANIP : Ajout de NaCl dans eau (30 et 40g dans 100mL).

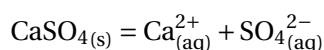
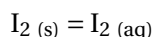
On voit bien qu'à partir d'une certaine quantité, on a en présence une phase aqueuse et une phase solide : équilibre hétérogène.

Remarque : dans ce cours, on va uniquement s'intéresser aux solutions aqueuses, en considérant la solubilité d'espèces à l'état solide.

Mais en pratique, on peut envisager d'autres solvants, et on a également de la dissolution d'espèces gazeuses.

I Équilibre hétérogène

DEF Équilibre hétérogène : Équilibre chimique entre plusieurs phases distinctes.



Pour caractériser cet équilibre, on définit la constante de solubilité K_s .

I.1 Constante de solubilité

Considérons la réaction :



Remarque : K_s constante thermodynamique. Dépend de l'activité des espèces (sera plus développée en 2ème année). On se place ici dans l'approximation de faibles concentrations, donc activité ~ concentration.

$$K_s = \frac{[A^{\alpha+}]^a [B^{\beta-}]^b}{C^{o(a+b)}}$$

Pour les solides ioniques, on parle de produit de solubilité.

On définit parfois $pK_s = \log(K_s)$ pour travailler avec des nombres plus intuitifs.

Remarques :

- Pour une réaction donnée, K_s ne dépend que de T.

- Solide ionique équilibre avec les ions aqueux.
- Molécule équilibre entre solide et solvatée.

Transition : La constante de solubilité nous permet de déterminer une condition d'existence pour l'espèce sous forme solide.

I.2 Condition d'existence du solide

Un équilibre n'existe que si TOUTES les espèces impliquées sont en présence.

Donc : quand $Q_r = K_s$, le solide et les espèces aqueuses sont en solution.

On dit alors que la solution est **saturée**. Tout ajout d'une des espèces impliquée conduit à une augmentation de la quantité de solide.

La comparaison de Q_r et K_s permet de déterminer l'évolution du système et la présence ou non de solide.

- $Q_r < K_s$: équilibre de solubilité non atteint. Toute l'espèce est dissoute.
- $Q_r = K_s$: équilibre solide-liquide, pas d'évolution
- $Q_r > K_s$: évolution vers $Q_r = K_s$, donc formation de solide.

Transition : On peut tracer des diagrammes d'existence/absence de solide. Contrairement aux diagrammes de prédominance acide/base, la frontière dépend ici de la solution que l'on considère.

En effet, selon la solution dans laquelle on ajoute une espèce, la quantité de matière avant atteinte de l'équilibre de solubilité peut changer.

On va donc définir une nouvelle grandeur pour quantifier cette quantité ajoutable.

I.3 Solubilité d'une espèce

DEF Solubilité : Quantité maximale d'une espèce que l'on peut dissoudre dans 1 L de solution. S'exprime en mol.L^{-1} ou g.L^{-1} .

Remarques :

- $s \neq K_s$
- s est une grandeur mesurable qui dépend de la composition du système.
- K_s est une constante qui ne dépend que de T et du solvant.

2 exemples de calcul de solubilité :

	$\text{CaSO}_{4(s)} \rightleftharpoons \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$		
EI	excès	0	0
EF	excès $- s$	s	s

	$\text{PbI}_{2(s)} \rightleftharpoons \text{Pb}_{(\text{aq})}^{2+} + 2\text{I}_{(\text{aq})}^{-}$		
EI	excès	0	0
EF	excès $- s$	s	$2s$

FIGURE 2.2 – Calcul solubilité CaSO_4 : $s = \sqrt{K_s}$

$$K_s = 2,4 \cdot 10^{-5} \Rightarrow s = 4,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/L}$$

$$\text{Calcul solubilité } \text{PbI}_2 : s = \left(\frac{K_s}{4}\right)^{\frac{1}{3}}$$

$$K_s = 1,7 \cdot 10^{-5} \Rightarrow s = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$$

Notons qu'on ne peut rien conclure en comparant les K_s de deux espèces à stoechiométrie différente.

On va réaliser une petite application en mesurant la solubilité du sulfate de calcium.

MANIP : Mesure de la solubilité de CaSO_4 . (Le Maréchal p. 160)

Solution saturée créée en préparation, filtrée pour éliminer la phase solide.

On mesure la conductivité de la solution, on retranche celle de l'eau et on calcule s (voir tableau).

$$\sigma_{\text{sol}} - \sigma_{\text{eau}} = s \left(\lambda_{\text{Ca}^{2+}}^0 + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}^0 \right)$$

Comparer à s calculé précédemment.

Transition : Comme on l'a dit, la solubilité dépend de la composition de la solution. On va discuter maintenant des paramètres influençant sa valeur.

II Paramètres d'influence

II.1 Effet d'ion commun

MANIP : Montrer effet d'ion commun NaCl / HCl (Porteu-De-Buchère p.271)

	$\text{NaCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Na}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$			$s' = s - \xi$
EI	ε	s	$s + c$	$K_s = s^2 = s'(c + s')$
EF	$\varepsilon + \xi$	$s - \xi$	$s + c - \xi$	

FIGURE 2.3 – Tableau effet ion commun

On montre que la nouvelle valeur de la solubilité est

$$s' = \frac{\sqrt{c^2 + 4s^2} - c}{2}$$

L'effet d'ion commun diminue la solubilité, ce qui se comprend très bien avec une loi de modération. L'équilibre réagit en s'opposant à une perturbation (ici, l'ajout de Cl^-), un produit de dissolution, ce qui entraîne la consommation de Cl^- avec formation de $\text{AgCl}_{(s)}$.

II.2 Compétition de réactions

En s'appuyant de la même façon sur le principe d'une loi de modération, on comprend que si des réactions impliquent la consommation des produits de dissolution, l'équilibre se déplacera dans le sens de la dissolution.

On citera ici l'exemple de réactions acide-base ou de complexation, qui peuvent avoir lieu avec d'autres espèces présentes en solution.

De telles réactions peuvent être influencées par le pH de la solution. On en déduit que celui-ci peut donc également avoir une influence sur la solubilité d'une espèce.

C'est ce qu'on va illustrer avec l'exemple de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$.

MANIP : Complexation, précipitation, redissolution d'un complexe Al^{3+} avec HO^- . (Le Maréchal p. 109)

Solution limpide contenant des ions Al^{3+} de concentration $c_1 = 0,1 \text{ mol/L}$.

On dose avec de la soude molaire (concentration c_0 , en faisant un suivi pH-métrique).

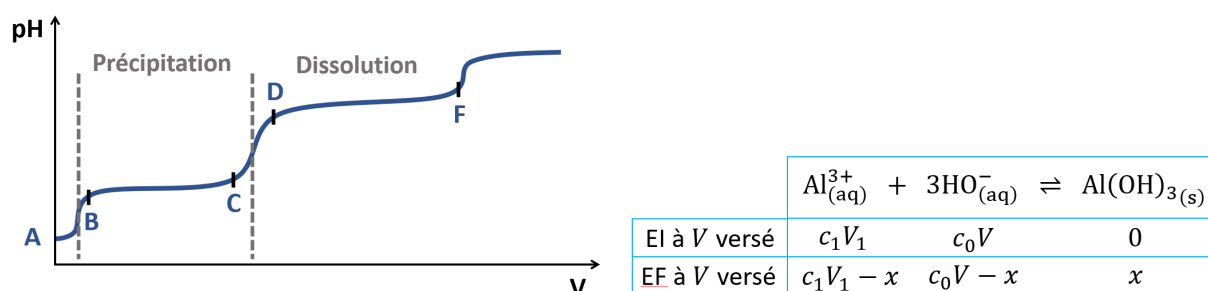


FIGURE 2.4 – Allure du pH en fonction du volume de soude versé

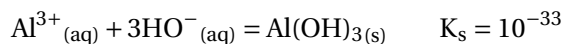
Tableau avancement réaction 1

— A - B : consommation des HO^- pour former des complexes solubles incolores.

- B - C : Précipitation (écrire la réaction). Consommation immédiate des HO^- .
- C - D : Quasiment plus de Al^{3+} en solution, augmentation brutale de pH avec l'ajout de la soude.
- D - F : Réaction de dissolution du précipité (écrire la réaction), consommation de HO^- .

Constante de formation globale du complexe $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$: $\beta_4 = 10^{34}$.

On peut résumer ce qui se passe à deux réactions :



On peut montrer que la solubilité sera minimale pour une valeur de pH donnée (voir programme python, tracé de la solubilité en fonction du pH) :

$$s = \frac{K_s}{\omega^3} + K_s\beta_4\omega \quad \Rightarrow \quad \frac{ds}{d\omega} = 0 \Leftrightarrow \omega = \left(\frac{3}{\beta_4}\right)^{1/4} \Leftrightarrow \text{pH} = 5,6$$

On voit donc bien qu'en fonction du pH, la solubilité va varier, du fait de réactions acide/base ou de complexation étant en compétition avec la relation de dissociation étudiée.

Remarque : L'existence d'une solubilité minimale pour les ions métalliques en fonction du pH est mise à profit lors du traitement industriel des rejets liquides (précipitation des ions métalliques pour réduire leur rejet).

II.3 Influence de la température

On a dit plus tôt que K_s dépendait de T. Par conséquent, s , qui dépend de K_s , va aussi en dépendre. Généralement, solubilité augmente avec T (exemple, sucre dans café froid ou chaud).

MAIS, ce n'est pas une règle absolue : exemple du carbonate de calcium (calcaire bouillire) CaCO_3 .

On va ici regarder qualitativement ce qu'il en est pour l'iodure de plomb.

MANIP : Re-cristallisation, expérience de la pluie d'or (Le Maréchal, p.229)

On chauffe un tube à essai contenant un précipité de PbI_2 , celui-ci disparaît. On le place dans la glace. Au bout de quelques minutes, petits cristaux dorés.

Conclusion

On a défini ce qu'était un équilibre de solubilité et ce qu'était la solubilité.

On a observé l'influence de différents paramètres sur celle-ci, en montrant qu'en jouant sur le pH, la température et la consommation d'espèces impliquées, on peut modifier la solubilité.

Nombreuses applications des équilibres de solubilité :

- Titrages par précipitation (titrages argentiques)
- Traitement des rejets industriels liquides (insolubilisation des ions métalliques par précipitation)
- Adoussissement et décarbonation de l'eau en station d'épuration

Réactions ayant lieu dans le dosage d'aluminium

