

Les Fiches de Newton



année secondaire

Physique Chimie

Section: Mathématiques

LABIADH FATHI

Professeur principal hors classe

Le chemin vers la réussite!

- Résumé de cours
- Formules à retenir
- Astuces du type BAC



Dar Al Oulamaa



Tous droits réservés à l'auteur

***Toute représentation ou reproduction
intégrale ou partielle , faite sans le
consentement de l'auteur est interdite .
Toute contre façon est sanctionnée par
le code pénal .***

Conseils :

Seul un travail **RÉGULIER** peut vous permettre de progresser intellectuellement .

La physique est , à votre niveau , l'étude d'une réalité qu'il faut **comprendre** avant de lui donner l'expression mathématique qui la généralise .

Le raisonnement s'appuie sur des **définitions** , des **lois** et des **théorèmes** qu'il faut avoir **appris** et **compris** .

Avant de **raisonner** , en partant des hypothèses qui sont contenues dans le texte , il faut d'abord comprendre le problème posé .

Bon courage

LABIADH FATHI

Chimie

A - Notion d'avancement d'une réaction

Ⓜ Notion de système chimique

Un système chimique est une partie ou portion de l'univers séparée de l'extérieur par des frontières réelles ou fictives bien définies .

Une phase d'un système chimique est une portion homogène du système , c'est-à-dire qu'elle présente les mêmes propriétés physiques et chimiques en tous ses points (même température , même densité , même couleur , même indice de réfraction , etc)

Les constituants d'un système chimique sont les entités chimiques (molécules , atomes , ions) citées pour décrire le contenu du système .

Ⓜ Transformation chimique dans un système

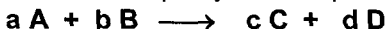
C'est tout processus au cours duquel sont modifiées les quantités de matière de certains ou de tous les constituants du système où elle se déroule donnant lieu ainsi à l'apparition de nouveaux constituants .

Ⓜ Transformation rapide et transformation lente

Une transformation chimique est dite rapide si sa durée d'évolution entre l'état initial et l'état final est inférieure à la persistance rétinienne ou au temps de réponse des appareils de mesures usuels utilisés pour la suivre .

Ⓜ Notion d'avancement molaire

Considérons une réaction chimique symbolisée par l'équation chimique :



Si , depuis l'état initial , **a** moles de A et **b** moles de B disparaissent et **c** moles de C et **d** moles de D apparaissent , on dit alors que les réactifs ont disparu et les produits sont apparus en **quantités stoechiométriques** ; on dit également que la réaction **a marché une fois** .

D'une façon générale , on dit que la réaction **marche x fois** , si **a.x** moles de A et **b.x** moles de B disparaissent et **c.x** moles de C et **d.x** moles de D apparaissent .

L'avancement molaire x d'une réaction chimique est le nombre de fois que la réaction a marché depuis l'état initial .

Si les constituants du système chimique constituent une seule phase liquide ou gazeuse et si la transformation se produit à volume constant , alors

il est plus commode d'utiliser **l'avancement volumique** $y = \frac{x}{V}$.

L'avancement final x_f , se détermine toujours expérimentalement, et il désigne la valeur de l'avancement atteinte en fin de réaction.

L'avancement maximal x_{max} se calcule théoriquement en supposant que la réaction est pratiquement totale.

Ⓡ Temps de demi-réaction et cinétique chimique.

La durée au bout de laquelle l'avancement de la réaction atteint la moitié de sa valeur finale est appelée **temps de demi-réaction** : $t_{1/2}$.

L'étude de l'évolution temporelle des systèmes chimiques constitue la **cinétique chimique**

Ⓡ Réactif limitant d'une réaction :

C'est le réactif (généralement en défaut), qui disparaît entièrement à la fin de la réaction que l'on suppose pratiquement totale (indépendamment de son caractère total ou limité).

Dans la pratique, si :

- en fin de la réaction, le réactif limitant disparaît totalement (sa quantité de matière devient nulle), alors la réaction est **totale** ;

- en fin de la réaction, le réactif limitant ne disparaît pas totalement (sa quantité de matière est non nulle), alors la réaction est **limitée**.

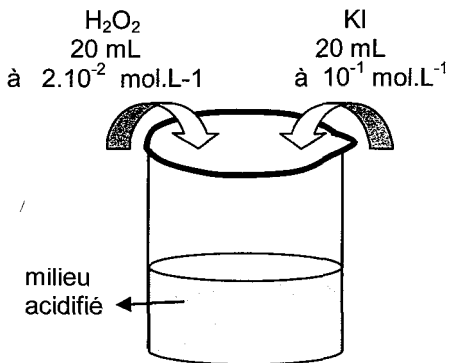
Ⓡ Tableau descriptif d'évolution d'un système chimique.

Equation de la réaction		$a A + b B \longrightarrow c C + d D$			
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)			
Etat Initial	0	$n_i(A)$	$n_i(B)$	$n_i(C)$	$n_i(D)$
Etat Inter-médiaire	X	$n_i(A) - ax$	$n_i(B) - bx$	$n_i(C) + cx$	$n_i(D) + dx$
Etat final	x_f	$n_i(A) - ax_f$	$n_i(B) - bx_f$	$n_i(C) + cx_f$	$n_i(D) + dx_f$

Activité (1)

On introduit dans un bécher 20 mL d'une solution aqueuse d'eau oxygénée H_2O_2 de concentration molaire $2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$ puis on ajoute 20 mL d'une solution aqueuse suffisamment acidifiée d'iodure de potassium KI de concentration molaire $10^{-1} \text{ mol} \cdot L^{-1}$.

On agite enfin pour homogénéiser le mélange réactionnel . On constate une couleur brune qui apparaît dans le mélange et qui s'intensifie au cours du temps dès qu'on ajoute la solution d'iodure de potassium .



1° / Décrire

qualitativement

la transformation chimique qui a lieu dans le bécher . s'agit-il d'une réaction lente ou rapide ?

2° / Ecrire l'équation chimique qui symbolise le réaction d'oxydo-réduction modélisant cette transformation en passant par les deux demi-équation d'oxydation et de réduction .

3° / Pourquoi est-il nécessaire d'acidifier le milieu réactionnel ?

4° / Réaliser un bilan de matière à l'état final de H_2O_2 , I_2 , I^- , en dressant un tableau descriptif d'évolution du système chimique et en déduire l'avancement maximal x_{max} de cette réaction ainsi que le réactif limitant .

Donner la composition molaire du système chimique à l'état final en supposant que la réaction est totale .

Solution (1)

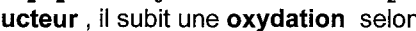
1° / Dans le bécher , la coloration brune qui apparaît et qui devient de plus en plus foncée au cours du temps est due à la formation du diiode I_2 (de couleur jaune) en solution aqueuse . La réaction est lente car elle n'est pas instantanée puisque la quantité de I_2 augmente lentement .

2° / Les couples rédox mis en jeu lors de la transformation chimique sont :



Dans cette réaction d'oxydoréduction , l'eau oxygénée H_2O_2 oxyde l'ion iodure I^- en milieu acide c'est-à-dire en présence de l'ion hydronium H_3O^+ .

L'eau oxygénée H_2O_2 est un **oxydant** , il subit une **réduction** selon la demi-équation formelle :



L'ion iodure I^- est **réducteur** , il subit une **oxydation** selon la demi-équation formelle :



Ainsi , l'équation chimique **symbolisant** la réaction d'oxydoréduction **modélisant** la transformation décrite s'écrit :



3° / Il est nécessaire d'acidifier le milieu réactionnel car la transformation fait intervenir les ions H_3O^+ comme étant un réactif .

4° / Tableau descriptif d'évolution du système chimique .

Calculons les quantités de matière initiales des différents réactifs .

- Quantité de H_2O_2 : $n_i(\text{H}_2\text{O}_2) = C.V = 2.10^{-2} \times 20.10^{-3} = 4.10^{-4} \text{ mol}$.

- Quantité de I^- : $n_i(\text{I}^-) = C.V = 10^{-1} \times 20.10^{-3} = 20.10^{-4} \text{ mol}$.

Equation de la réaction		$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{I}^- \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + \text{I}_2$				
Etat du système	Avancement (mol)	Quantités de matière (mol)				
Etat Initial	0	4.10^{-4}	excès	20.10^{-4}	-	0
Etat Inter-médiaire	X	$4.10^{-4} - x$	excès	$20.10^{-4} - 2x$	-	X
Etat final	x_f	$4.10^{-4} - x_f$	excès	$20.10^{-4} - 2x_f$	-	x_f

L'avancement x de la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure I^- et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 augmente au cours du temps tel que :

$4.10^{-4} - x \geq 0$ et en même temps : $20.10^{-4} - 2x \geq 0$, soit $x \leq 4.10^{-4} \text{ mol}$.

Si on suppose que cette réaction est totale , alors $x_{\text{max}} = 4.10^{-4} \text{ mol}$.

On déduit donc : $n_f(\text{H}_2\text{O}_2) = 4.10^{-4} - x_{\text{max}} = 0 \text{ mol}$;

$n_f(\text{I}^-) = 20.10^{-4} - 2x_{\text{max}} = 12.10^{-4} \text{ mol}$;

$n_f(\text{I}_2) = x_{\text{max}} = 4.10^{-4} \text{ mol}$.

On conclut que H_2O_2 disparaît sans que I^- soit consommé totalement : H_2O_2 est donc le réactif limitant dans cette réaction .

B - Vitesse d'une réaction chimique

Ⓡ Vitesse moyenne d'une réaction chimique

Entre deux instants t_1 et t_2 , la vitesse moyenne d'une réaction chimique , notée $V_{\text{moy}}(t_1, t_2)$, est une grandeur qui renseigne sur la variation de son avancement x , dans l'intervalle de temps $[t_1, t_2]$, par unité de temps .

Elle est modélisée par : $V_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1} = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ (en $\text{mol} \cdot \text{s}^{-1}$) .

Ⓡ Vitesse instantanée d'une réaction chimique

La vitesse instantanée d'une réaction chimique à un instant de date t_1 , notée $v(t_1)$, est la limite vers laquelle tend la vitesse moyenne de la réaction entre les instants de dates t_1 et t_2 lorsque t_2 tend vers t_1 . Elle est modélisée

par : $v(t_1) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} V_{\text{moy}}(t_1, t_2) = \lim_{t_2 \rightarrow t_1} \frac{x(t_2) - x(t_1)}{t_2 - t_1}$

On reconnaît , dans cette limite , la valeur de la dérivée de la fonction

$$x = f(t) \text{ à l'instant } t_1 : \quad v(t_1) = \left(\frac{dx}{dt} \right)_{t=t_1}$$

Ⓜ **Vitesse volumique instantanée d'une réaction**

Si les constituants du système chimique constituent une seule phase et si la transformation se produit à volume V constant, il est commode de définir une vitesse volumique instantanée de réaction :

$$v_v(t) = \frac{1}{V} v(t) = \frac{dy}{dt}, \quad \text{où } y = \frac{x}{V} \text{ est l'avancement}$$

volumique de la réaction. Pour une réaction symbolisée par une équation de type : $a A + b B \rightarrow c C + d D$,
on a :

$$v_v(t) = \frac{1}{V} v(t) = - \frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = - \frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

C – Principaux facteurs cinétiques

Les paramètres qui influent sur la vitesse d'évolution d'un système chimique sont appelés facteurs cinétiques. Les principaux facteurs cinétiques sont : la **concentration** en réactifs, la **température** du système et le **catalyseur**.

En général, la vitesse d'une réaction décroît lorsque les concentrations en réactifs décroissent.

En général la vitesse d'une réaction croît lorsque la température croît

Un **catalyseur** est une substance chimique utilisée en faible proportion, capable d'**augmenter la vitesse** d'une réaction possible spontanément en son absence et sans apparaître dans le bilan global de cette réaction.

La **catalyse** est l'action d'un catalyseur sur une réaction chimique.

La **catalyse** est **homogène** si le catalyseur et les réactifs forment une seule phase.

La **catalyse** est **hétérogène** si le catalyseur et les réactifs forment des phases différentes.

La **catalyse** est dite **enzymatique** lorsque le catalyseur est une enzyme : protéine élaborée par les cellules vivantes.

Activité (2)

Dans un bécher de capacité 250 mL, on introduit un volume $V_1 = 40$ mL d'une solution aqueuse (S_1) d'iodure de potassium KI de concentration $C_1 = 5.10^{-1}$ mol.L⁻¹, un volume $V' = 10$ mL d'une solution diluée d'amidon. A l'aide d'une burette graduée on ajoute un

volume $V_0 = 0,5$ mL d'une solution aqueuse (S) de thiosulfate de sodium $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de concentration $C_0 = 2.10^{-1}$ mol.L⁻¹ .

On homogénéise le mélange obtenu à l'aide d'un agitateur magnétique.

A l'instant $t = 0$, on ajoute au mélange un volume $V_2 = 10$ mL d'une solution aqueuse (S₂) de peroxydisulfate de dipotassium $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ de concentration $C_2 = 5.10^{-2}$ mol.L⁻¹ et on déclenche le chronomètre . On note la durée t_1 au bout de laquelle apparaît une coloration bleue noire dans la solution . A cet instant on ajoute , sans arrêter le chronomètre , un second volume $V_0 = 0,5$ mL de la solution (S) et on note la durée t_2 au bout de laquelle apparaît de nouveau la coloration bleue noire dans la solution, etc. On refait la même opération p fois (p entier positif) . On désigne par V le volume global de la solution aqueuse (S) de thiosulfate de sodium versé dans le mélange réactionnel à la date t et par x l'avancement de la réaction d'oxydoréduction qui a lieu . Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau ci-dessous .

V (mL)	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5
t (min)	2	3,9	5,8	7,8	10
x (mol)					
V (mL)	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0
t (min)	13,5	18	23	32	48
x (mol)					

1° / a – Ecrire l'équation chimique qui symbolise la réaction modélisant la transformation du système constitué initialement par les ions iodure I⁻ et les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

b – Calculer les quantités des réactifs à l'état initial .

Dresser le tableau descriptif d'évolution du système puis déterminer sa composition à l'état final en supposant que la transformation est totale .

c – Décrire qualitativement la variation de l'avancement x de la réaction avec le temps .

2° / a – Ecrire l'équation chimique de la réaction qui modélise la réaction de titrage (dosage) .

b – La réaction de titrage perturbe-t-elle la transformation étudiée ?

c – Préciser le rôle de l'empois d'amidon .

3° / a – Etablir l'expression suivante : $x = p \frac{C_0 \cdot V_0}{2}$.

b – Tracer la courbe d'évolution temporelle de x : $x = f(t)$.

c – Déterminer graphiquement l'avancement final x_f de la réaction étudiée . La supposition faite dans la question 1°/b) est-elle vraie ?

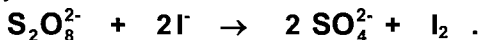
Déduire alors la composition molaire du système chimique à l'état final .

d - Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$.

Quels intérêts apporte la connaissance de $t_{1/2}$?

Solution (2)

1° / a) L'équation chimique qui symbolise la réaction d'oxydoréduction entre les ions iodure et les ions peroxodisulfate , modélisant la transformation du système , s'écrit :



b) Initialement (à $t = 0$) le système contient :

$$n_0(\text{I}^-) = C_1 \cdot V_1 = 5.10^{-1} \times 40.10^{-3} = 2.10^{-2} \text{ mol} ;$$

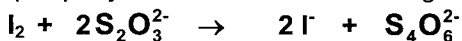
$$\text{et } n_0(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = C_2 V_2 = 5.10^{-2} \times 10.10^{-3} = 5.10^{-4} \text{ mol} .$$

Le tableau descriptif d'évolution du système chimique étudié est le suivant :

Equation de la réaction		$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + \text{I}_2$			
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (mol)			
Initial	0	5.10^{-4}	2.10^{-2}	0	0
Intermédiaire	x	$5.10^{-4} - x$	$2.10^{-2} - 2x$	2x	x
final	x_f	$5.10^{-4} - x_f$	$2.10^{-2} - 2x_f$	$2x_f$	x_f

c) L'avancement x est la quantité disparue de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ à la date t , c'est aussi la quantité de I_2 formée à la même date t . On a bien : $n_f(\text{I}_2) = x$.
On détermine ainsi l'avancement x en titrant le diiode I_2 formé par la solution dosante de thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$. Comme le volume V de la solution dosante est croissant au cours du temps , il en est de même pour l'avancement x .

2° / a) L'équation chimique qui symbolise la réaction de dosage est :



b) La réaction de dosage perturbe la transformation du système chimique étudié car l'ajout de la solution aqueuse de thiosulfate fait modifier le volume du milieu réactionnel et par conséquent les concentrations des réactifs $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et I^- varient continuellement , ce qui influe sur l'évolution normale de la réaction .

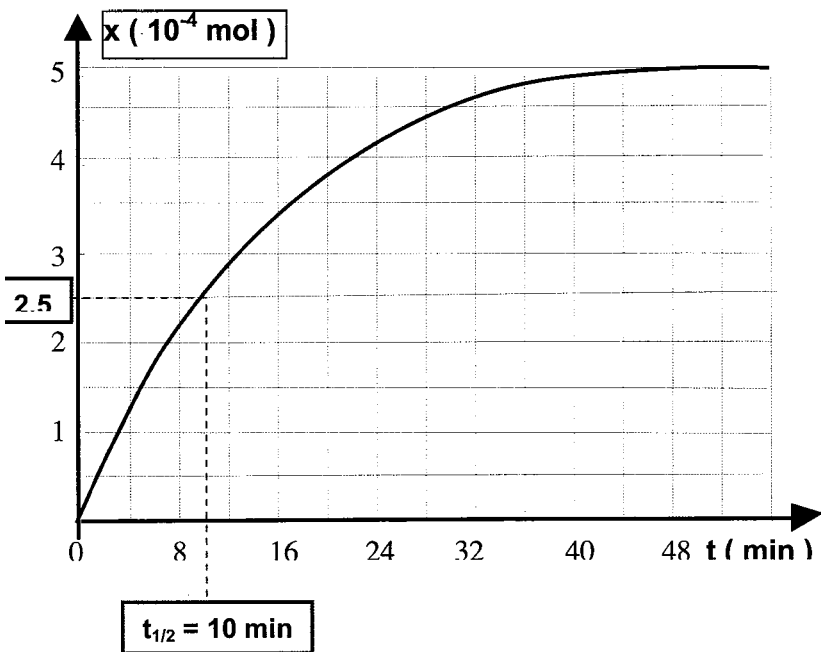
c) L'empois d'amidon , en présence du diiode I_2 , donne à la solution une couleur bleue noire . Il joue le rôle d'indicateur coloré de diiode . c'est-à-dire qu'il permet de bien " détecter la présence " de I_2 .

3° / a) D'après l'équation chimique qui symbolise la réaction du dosage on tire la relation d'équivalence suivante : $n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 2 n(\text{I}_2)$, soit : $C_0 \cdot V = 2 n(\text{I}_2)$, comme : $V = p V_0$, volume de thiosulfate versé à la date t , il vient alors : $p \cdot C_0 \cdot V_0 = 2 n(\text{I}_2)$,

$$\text{d'où : } n(\text{I}_2) = p \cdot \frac{C_0 \cdot V_0}{2}$$

$$\text{on déduit l'avancement : } x = n(\text{I}_2) = p \cdot \frac{C_0 \cdot V_0}{2} .$$

b) Traçage de la courbe : $x = f(t)$ (voir graphique ci-après) .



c) Déterminons graphiquement l'avancement final ainsi que le temps de demi-réaction .

- **L'avancement x** de la réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxodisulfate augmente au cours du temps , et d'après le tableau descriptif on aura :

$5 \cdot 10^{-4} - x \geq 0$ et $2 \cdot 10^{-2} - 2x \geq 0$, alors : $x \leq 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.
 Pour une transformation totale , on aura : $x = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$.

D'après la courbe de variation : $x = f(t)$, on constate que : $x_f = 5.10^{-4}$ mol ,
 puisque à partir de la date $t_f = 48$ mn , l'avancement x ne varie plus.
 Cette réaction d'oxydoréduction est donc réellement totale .On déduit par
 conséquent :

$$n_f(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}) = 5.10^{-4} - x_f = 0 \text{ mol } (\text{S}_2\text{O}_8^{2-} \text{ est le réactif limitant}) ;$$

$$n_f(\text{I}^-) = 2.10^{-2} - 2x_f = 1,9.10^{-2} \text{ mol} ;$$

$$n_f(\text{I}_2) = x_f = 5.10^{-4} \text{ mol et } n_f(\text{SO}_4^{2-}) = 2x_f = 10^{-3} \text{ mol} .$$

- **Le temps de demi-réaction** est par définition la durée au bout de laquelle
 l'avancement x atteint la moitié de sa valeur finale .

$$\text{Soit : } x = \frac{1}{2} x_f = 2,5.10^{-4} \text{ mol} .$$

D'après le graphe , cet avancement est atteint à la date $t_{1/2} = 10$ min .

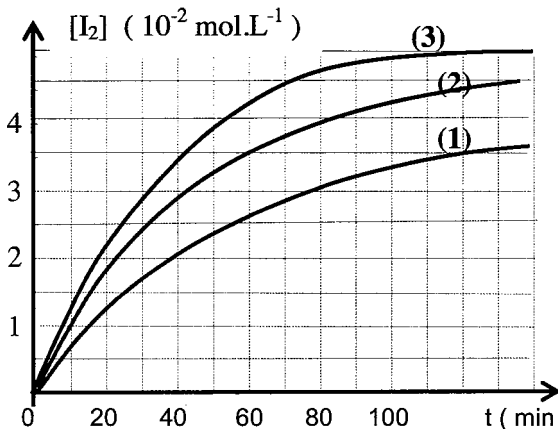
Le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ nous donne une idée relative sur la
 cinétique de la réaction c'est-à-dire qu'elle est rapide ou bien lente et il nous
 permet par conséquent de choisir la méthode technique expérimentale la
 plus adaptée pour suivre l'évolution du système au cours du temps :

- Si $t_{1/2}$ est trop faible , il faut utiliser une méthode physique (non
 destructive) car la réaction est rapide ;
- Si $t_{1/2}$ n'est pas trop faible , on utilise soit une méthode physique
 (non destructive) soit une méthode chimique (destructive) car la réaction
 est suffisamment lente (c'est le cas de la réaction étudiée) .

Activité (3)

Pour suivre
 la cinétique
 d'oxydation des ions
 iodures I^- par les ions
 peroxodisulfate
 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, on détermine
 la concentration
 molaire $[\text{I}_2]$ de diiode
 formé au cours du
 temps . Dans toutes
 les expériences ,
 les concentrations
 molaires initiales en ions iode
 et peroxodisulfate sont identiques .

On obtient , pour trois expériences conduites dans des conditions
 différentes , les trois courbes représentées sur la figure ci-dessus .



Expérience (1) : réalisée à la température θ_1 (°C) ,

Expérience (2) : réalisée à θ_2 (°C) > θ_1 (°C) ,

Expérience (3) : réalisée à θ_3 (°C) et en ajoutant quelques gouttes d'une solution d'ions Fe^{3+} .

1° / Les couples rédox mis en jeu sont : $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}$ et I_2/I^- .

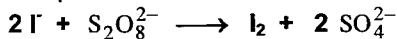
Ecrire l'équation-bilan de la réaction .

2° / Définir la vitesse volumique instantanée de la réaction et la calculer pour $t = 40$ min dans les trois cas .

3° / Montrer que ces trois courbes permettent de mettre en évidence le rôle de deux facteurs cinétiques . Lesquels ?

Solution (3)

1° / Equation-bilan de la réaction :



2° / Par définition

la vitesse volumique instantanée de la réaction est :

$$v_v(t) = \frac{1}{V} \frac{dx}{dt} \quad \text{où } x(t) \text{ est l'avancement de la réaction ,}$$

$$\text{sachant que : } x(t) = n(\text{I}_2)(t) \text{ , alors : } v = \frac{d[\text{I}_2]}{dt} \dots$$

Pour calculer la vitesse volumique instantanée à une date t fixée , on trace la tangente à la courbe au point d'abscisse $t = 40$ min puis on calcule sa pente (voir figure) . cette pente représente alors la vitesse volumique instantanée de la réaction .

* Pour l'expérience

(1) ; on considère la tangente (T_1) :

$$v_{v1} (t=40\text{min}) =$$

$$\frac{2,5 \cdot 10^{-2} - 1,5 \cdot 10^{-2}}{70 - 30}$$

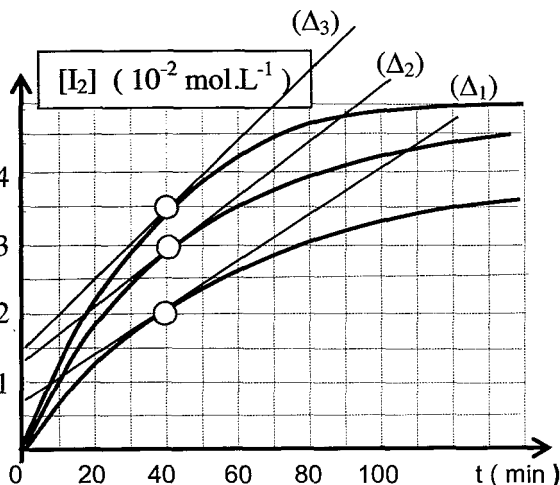
$$= 25 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} .$$

* Pour l'expérience

(2) ; on considère la tangente (T_2) :

$$v_{v2} (t=40\text{min}) =$$

$$\frac{3,2 \cdot 10^{-2} - 1,66 \cdot 10^{-2}}{70 - 20}$$



$$= 30,8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} .$$

* Pour l'expérience (3) ; on considère la tangente (T_3) :

$$v_{v3}(t=40\text{min}) = \frac{3,5 \cdot 10^{-2} - 1,95 \cdot 10^{-2}}{60 - 20} = 38,75 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} .$$

3° / Ces trois courbes permettent de mettre en évidence le rôle de deux facteurs cinétiques : la température et le catalyseur .

En effet , les expériences (1) et (2) sont réalisées respectivement aux températures θ_1 et θ_2 telles que $\theta_1 < \theta_2$. Comme $v_{v2} > v_{v1}$, alors cette différence de vitesse est due à l'influence de la température . De même , comme $v_{v3} > v_{v2}$, alors cette différence de vitesse est due à l'influence de catalyseur (ions Fe^{3+}) puisque les expériences (2) et (3) sont réalisées à la même température .

® *Equilibre chimique .*

- ▶ L'avancement maximal d'une réaction chimique , noté x_{\max} , est la valeur de son avancement final x_f lorsque le réactif limitant a disparu totalement .
- ▶ Pour une réaction totale l'avancement final est égal à l'avancement maximal .
- ▶ Pour une réaction limitée l'avancement final est inférieur à l'avancement maximal .
- ▶ Le taux d'avancement final d'une réaction chimique noté τ_f est égal au quotient de son avancement final x_f par son avancement maximal x_{\max} :

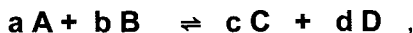
$$\tau_f = \frac{\text{avancement final}}{\text{avancement maximal}} = \frac{x_f}{x_{\max}}$$

- ▶ Un système est dit en état d'équilibre chimique si , en dehors de toute intervention du milieu extérieur , les réactifs et les produits de la réaction sont présents dans le système et leurs quantités de matière ne changent pas .
- ▶ Un équilibre chimique est un équilibre dynamique lorsque :

$$V_{\text{réaction directe}} = V_{\text{réaction indirecte}} \neq 0 .$$

® *Loi d'action de masse .*

- ▶ Pour l'équation chimique symbolisant une réaction chimique quelconque :



la fonction Π des concentrations est définie par :

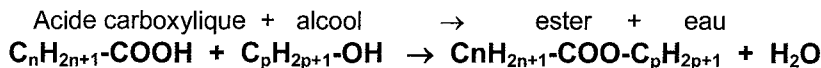
$$\Pi = \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b} .$$

- ▶ Pour un système en équilibre dynamique , la fonction des concentrations Π prend une valeur constante nommée constante d'équilibre K qui ne dépend que de la température (la valeur de cette constante ne dépend pas de la composition initiale du système) : c'est pourquoi que cette loi est appelée loi d'action de masse (qui est une loi expérimentale) :

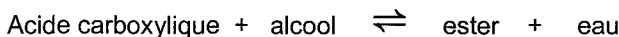
$$\Pi_{\text{éq}} = K$$

Exemples

1°) Equation chimique générale de la **réaction d'estérification** :



A l'équilibre chimique, on applique la loi d'action de masse :



$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq}}} ; \text{ soit : } K = \frac{\left[\frac{n(\text{ester})}{V} \right]_{\text{éq}} \cdot \left[\frac{n(\text{eau})}{V} \right]_{\text{éq}}}{\left[\frac{n(\text{acide})}{V} \right]_{\text{éq}} \cdot \left[\frac{n(\text{alcool})}{V} \right]_{\text{éq}}},$$

en simplifiant par le volume V constant de la solution, on obtient :

$$K = \frac{n(\text{ester})_{\text{éq}} \cdot n(\text{eau})_{\text{éq}}}{n(\text{acide})_{\text{éq}} \cdot n(\text{alcool})_{\text{éq}}}$$

Pour un alcool primaire, on aura toujours $K = 4$.

2°) Equation chimique générale de la **réaction d'hydrolyse d'un ester** :



A l'équilibre chimique, on applique la loi d'action de masse :



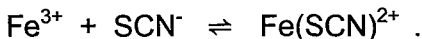
$$K = \frac{[\text{acide}]_{\text{éq}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq}}}{[\text{eau}]_{\text{éq}} \cdot [\text{ester}]_{\text{éq}}} ; \text{ soit : } K = \frac{\left[\frac{n(\text{acide})}{V} \right]_{\text{éq}} \cdot \left[\frac{n(\text{alcool})}{V} \right]_{\text{éq}}}{\left[\frac{n(\text{eau})}{V} \right]_{\text{éq}} \cdot \left[\frac{n(\text{ester})}{V} \right]_{\text{éq}}},$$

en simplifiant par le volume V constant de la solution, on obtient :

$$K = \frac{n(\text{acide})_{\text{éq}} \cdot n(\text{alcool})_{\text{éq}}}{n(\text{eau})_{\text{éq}} \cdot n(\text{ester})_{\text{éq}}}$$

Pour un alcool primaire , on aura toujours $K = 0,25$.

3°) L'ion fer (III) Fe^{3+} réagit avec l'ion thiocyanate SCN^- pour former l'ion complexe rouge sang de formule chimique $Fe(SCN)^{2+}$. L'équilibre correspondant à la formation de ce complexe est d'équation :



A l'équilibre chimique , la constante d'équilibre s'écrit :

$$K = \frac{[Fe(SCN)^{2+}]_{\text{éq}}}{[Fe^{3+}]_{\text{éq}} \cdot [SCN^-]_{\text{éq}}}$$

soit : $K = \frac{n(Fe(SCN)^{2+})_{\text{éq}}}{n(Fe^{3+})_{\text{éq}} \cdot n(SCN^-)_{\text{éq}}} \cdot V$, dans ce cas , le volume V du mélange n'est pas simplifiable .

® Conditions d'évolution spontanée

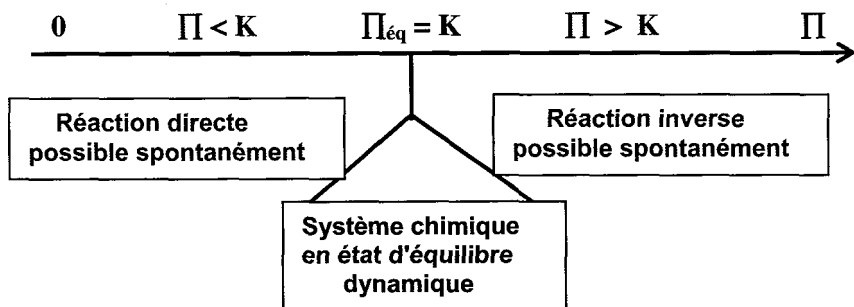
► Pour un système chimique quelconque et à une température donnée , la réaction possible spontanément est celle qui rapproche la valeur de Π à celle de K :

► Pour que la réaction directe soit possible spontanément , il faut avoir : $\Pi < K$,

► Pour que la réaction inverse soit possible spontanément , il faut avoir : $\Pi > K$,

► Pour qu'un système soit en équilibre chimique , il faut avoir : $\Pi = K$.

Le schéma suivant récapitule les différents cas possibles :



Activité (1)

On mélange 13,8 g d'éthanol et 18 g d'acide éthanoïque avec quelques gouttes d'acide sulfurique concentré .

1° - a) Ecrire l'équation chimique de la réaction d'estérification étudiée .

b) Calculer les nombres de moles n_1 d'alcool et n_2 d'acide mis en présence initialement .

c) Dresser le tableau descriptif d'évolution de la réaction d'estérification et déterminer son avancement maximal .

2°) On suit l'évolution de la composition du mélange ; on détermine à divers instants , le nombre de moles n d'acide éthanoïque restant .

Les résultats sont traduits par la courbe ci-dessous .

a) Le nombre n varie ; expliquer pourquoi ?

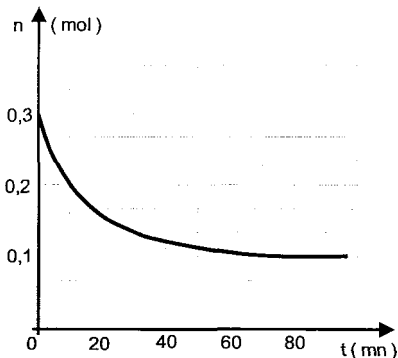
b) Déterminer le taux d'avancement final de la réaction et la composition molaire du mélange à l'équilibre ?

c) En déduire la valeur de la constante d'équilibre K .

3°) Calculer la vitesse instantanée de la réaction à la date $t = 30$ mn .

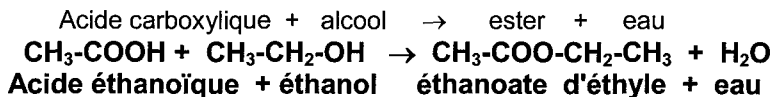
4°) On voudrait obtenir 0,28 mol d'ester . Dans ce but on ajoute n_0 mole d'éthanol au mélange précédemment en état d'équilibre . Calculer n_0 .

5°) A partir de l'équilibre précédent, on élimine toute l'eau qui se forme. Quelle sera la composition du mélange final ?



Solution (1)

1° - a) Equation chimique de la réaction d'estérification :



b) Calculons les nombres de moles n_1 d'alcool et n_2 d'acide mis en présence initialement .

$$\text{- Quantité d'alcool : } n_1 = \frac{m(\text{alcool})}{M_{\text{alcool}}} = \frac{13,8}{46} = 0,3 \text{ mol .}$$

$$\text{- Quantité d'acide : } n_2 = \frac{m(\text{acide})}{M_{\text{acide}}} = \frac{18}{60} = 0,3 \text{ mol .}$$

d) Dressons le tableau descriptif d'évolution de la réaction d'estérification.

Equation de la réaction		Acide + alcool → ester + eau			
Etat du système	Avancement	Quantités de matière (en mol)			
Etat initial	$x = 0$	0,3	0,3	0	0
Intermédiaire	$x > 0$	$0,3 - x$	$0,3 - x$	x	x
Etat final	$x = x_f$	$0,3 - x_f$	$0,3 - x_f$	x_f	x_f

Si la réaction d'estérification était totale, alors on aura :

$$0,3 - x_{\max} = 0 ; \text{ soit : } x_{\max} = 0,3 \text{ mol .}$$

2° - a) Le nombre de moles n d'acide varie car la réaction d'estérification évolue au cours du temps de la date $t = 0$, lorsque les produits sont nuls, jusqu'à une date $t_{\text{éq}}$ pendant laquelle le système chimique atteint son état d'équilibre de façon que sa composition molaire reste invariante.

b) D'après le graphique, on constate que : $n_f(\text{acide}) = 0,3 - x_f = 0,1 \text{ mol}$; d'où : $x_f = 0,2 \text{ mol}$.

Par conséquent le taux d'avancement final de cette réaction est :

$$\tau_f = \frac{x_f}{x_{\max}} = \frac{0,2}{0,3} = 0,66 .$$

La composition molaire du système est indiquée sur le tableau ci-dessous :

	acide	+	alcool	→	ester	+	eau
$t = 0$	0,3 mol		0,3 mol		0		0
$t = t_{\text{éq}}$	0,1 mol		0,1 mol		0,2 mol		0,2 mol

c) Calculons la valeur de la constante d'équilibre K .

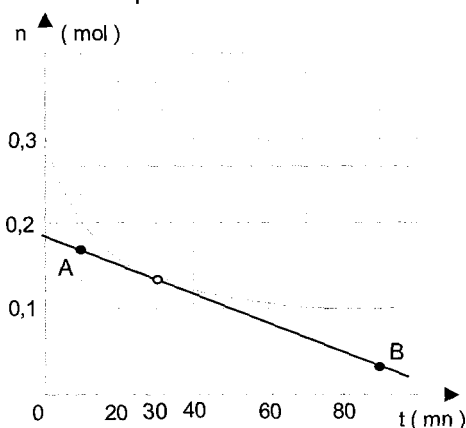
A l'équilibre chimique, on applique la loi d'action de masse :

$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq}}} ;$$

en simplifiant par le volume V de la solution, on obtient :

$$K = \frac{0,2 \times 0,2}{0,1 \times 0,1} = 4 .$$

3°) Calculons la vitesse instantanée de la réaction à la date $t = 30 \text{ mn}$.



Par définition : $v(t) = \frac{dx}{dt}$. Puis, on a : $n_{\text{restant}}(\text{acide}) = 0,3 - x$,

donc : $\frac{dn}{dt} = - \frac{dx}{dt}$, ce qui nous conduit à écrire : $v(t) = - \frac{dn}{dt}$.

On trace alors la tangente à la courbe $n(t)$ à la date $t = 30$ min, puis nous déterminons sa pente a , et on écrit ensuite : $v(t) = - \frac{dn}{dt} = -a$.

$$\text{En effet : } a = \frac{dn}{dt} = \frac{n_B - n_A}{t_B - t_A} = \frac{0,1 - 5 \times 0,1}{90 - 10}$$

$$\text{d'où : } a = \frac{dn}{dt} = -1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{mn}^{-1}$$

$$\text{Enfin : } v(t = 30 \text{ min}) = -a = 1,67 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{mn}^{-1}$$

4°) Le système chimique initialement en état d'équilibre subit une perturbation. Selon la loi de modération, l'équilibre se déplace dans le sens qui fait diminuer la concentration d'alcool, donc le sens d'estérification.

Le système cesse d'évoluer quand un nouvel état d'équilibre est établi.

Les différentes étapes d'évolution sont décrites dans le tableau ci-dessous :

	acide	+	alcool	→	ester	+	eau	
t = t₁éq	0,1		0,1		0,2		0,2	mol
t = t_{pert}	0,1		0,1 + n₀		0,2		0,2	mol
t = t₂éq	0,1 - y		0,1 - y + n₀		0,2 + y		0,2 + y	mol

A l'équilibre, on récupère : $n(\text{ester}) = 0,28 \text{ mol}$,

soit : $0,2 + y = 0,28 \text{ mol}$, d'où : $y = 0,08 \text{ mol}$.

Pour calculer n_0 on applique la loi d'action de masse.

A l'équilibre chimique :

$$K = \frac{[\text{ester}]_{\text{éq}} \cdot [\text{eau}]_{\text{éq}}}{[\text{acide}]_{\text{éq}} \cdot [\text{alcool}]_{\text{éq}}} = \frac{(0,2 + y)(0,2 + y)}{(0,1 - y)(0,1 - y + n_0)}$$

$$\text{c'est-à-dire : } 4 = \frac{(0,28)^2}{0,02 \times (0,02 + n_0)} ; \text{ d'où : } n_0 = \frac{(0,28)^2}{4 \times 0,02} - 0,02 ;$$

soit : $n_0 = 0,96 \text{ mol}$.

5°) Si on élimine toute l'eau qui se forme, alors on élimine l'évolution de la réaction d'hydrolyse, réaction inverse de l'estérification.

De cette manière, la réaction d'estérification devient totale et son évolution s'arrête lorsque le réactif limitant disparaît totalement.

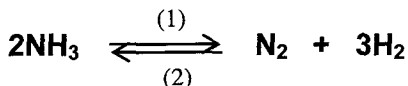
A la date $t = t_{2\text{éq}}$, on a :

$n(\text{acide}) = 0,02 \text{ mol}$ et $n(\text{alcool}) = 0,02 + 0,96 = 0,98 \text{ mol}$;
donc c'est l'acide qui est en défaut. Alors on va consommer $0,02 \text{ mol}$ d'acide et $0,02 \text{ mol}$ d'alcool. Au nouvel état d'équilibre, la composition molaire du système chimique est la suivante :

$n(\text{acide}) = 0$; $n(\text{alcool}) = 0,98 - 0,02 = 0,96 \text{ mol} = a$;
 $n(\text{ester}) = 0,28 + 0,02 = 0,3 \text{ mol}$; $n(\text{eau}) = 0$ (absorbée par un déshydratant).

Activité (2)

On étudie l'équilibre chimique de dissociation de l'ammoniac, en système ouvert, représenté par l'équation chimique suivante :



1° / On part d'un mélange initial et on laisse le système évoluer vers son état d'équilibre à une température T_1 et une pression P_1 . L'état initial et l'état d'équilibre du système chimique sont décrits dans le tableau ci-dessous.

	$2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3\text{H}_2$			
$t = 0$	1	0,5	2	(mol)
$t_{\text{éq}}$	0,62	(mol)

- a – Quel est le sens d'évolution spontané de la réaction chimique ?
b – Quelle est la composition molaire du système à l'équilibre ?
c – Calculer le taux d'avancement final τ_{f1} de la réaction. Que peut-on conclure ?

2° / On étudie le même système chimique, à une température T_2 , avec $T_2 > T_1$, et à la même pression P_1 . L'état initial du système chimique est le même que dans la première question. Au nouvel état d'équilibre on obtient un taux d'avancement final de valeur $\tau_{f2} = 0,46$. Comparer τ_{f1} à τ_{f2} puis préciser le caractère énergétique de chacun des deux sens de la réaction.

Solution (2)

1° / a – Sens d'évolution spontanée de la réaction : Au cours de l'évolution de la réaction, on constate que la quantité

d'ammoniac diminue ; elle passe d'une mole à 0,62 mole ; donc c'est la réaction directe qui se produit spontanément .

b – Composition molaire du système à l'équilibre .

L'évolution du système chimique au cours du temps est décrite ci-dessous .

	(1)				
	2NH_3	\rightleftharpoons	N_2	+	3H_2
	(2)				
$t = 0$	1		0,5		2 (mol)
$t_{\text{éq}}$	0,62	 (mol)
	$1 - 2x_f$		$0,5 + x_f$		$2 + 3x_f$

En écrivant : $1 - 2x_f = 0,62 \text{ mol}$, alors $x_f = 0,19 \text{ mol}$.

La composition molaire du système chimique à l'équilibre est la suivante :

$$n(\text{NH}_3) = 0,62 \text{ mol} ; n(\text{N}_2) = 0,5 + 0,19 \text{ mol} = 0,69 \text{ mol} ;$$

$$n(\text{H}_2) = 2 + 3 \times 0,19 = 2,57 \text{ mol} .$$

c – Calcul du taux d'avancement final de la réaction de dissociation de l'ammoniac .

Soit : $\tau_{f1} = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$, avec $x_f = 0,19 \text{ mol}$ et x_{max} vérifie la relation :

$$1 - 2x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 0,5 \text{ mol} . \text{ D'où : } \tau_{f1} = \frac{0,19}{0,5} = 0,38 = 38 \% .$$

Comme : $\tau_{f1} < 1$, alors la réaction étudiée n'est pas totale : c'est une réaction limitée .

2° / A la température T_2 , on constate que $\tau_{f2} > \tau_{f1}$, cela signifie que x_f augmente (car x_{max} reste constant) le sens direct est plus favorisé à une élévation de température : c'est le sens endothermique . Le sens inverse ou sens (2) , constitue , par conséquent , le sens exothermique .

® La loi de modération

Si dans un système chimique initialement en équilibre , une **perturbation** fait varier :

- a) soit la **température** à pression constante pour un système fermé ,
- b) soit la **pression** à température constante pour un système fermé ,
- c) soit la **concentration** d'une entité chimique unique à température constante (le système est alors ouvert) ,

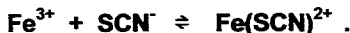
Le système subit en réponse à cette perturbation , la réaction qui tend à **modérer** la variation de la température , de la pression ou de la concentration qui sont des **facteurs d'équilibre** .

Activité (1)

On prépare à 25°C une solution (S) en ajoutant à un litre d'une solution de chlorure de fer III ($\text{Fe}^{3+} + 3\text{Cl}^-$) de concentration 10^{-3}

mol.L^{-1} , quelques cristaux de thiocyanate de potassium KSCN correspondant à 0,0909 mol de SCN^- . L'ajout est supposé sans changement de volume . Un complexe rouge sang de formule $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ apparaît , à l'état d'équilibre , et sa concentration est $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]$ est égale à $9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

L'équilibre correspondant à la formation de ce complexe est d'équation :



1° / Montrer que la valeur de la constante relative à cet équilibre est $K = 100$.

2° / On se propose de provoquer une augmentation de l'intensité de la couleur rouge sang observée dans le mélange (S) .

Pour ce faire , doit on augmenter ou diminuer, sans changement de volume, la quantité de Fe^{3+} ?

Justifier la réponse en faisant appel aux lois de modération .

3° / Au mélange (S) on ajoute un litre d'une solution contenant $5 \cdot 10^{-5}$ mol de Fe^{3+} .

Déterminer la nouvelle concentration de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint .

Solution (1)

1° / Valeur de la constante K relative à l'équilibre .
Décrivons l'évolution du système chimique dans un tableau suivant en utilisant l'avancement

volumique $y = x / V$:

Le volume du mélange est : $V = 1 \text{ L}$, il s'ensuit qu'à $t = 0$:

$$[\text{Fe}^{3+}]_0 = n(\text{Fe}^{3+}) / V = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{SCN}^-]_0 = n(\text{SCN}^-) / V = 0,0909 \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]_0 = 0$$



	10^{-3}	$0,0909$	0	mol.L^{-1}
à $t = 0$				
à t_{eq}	$10^{-3} - y_f$	$0,0909 - y_f$	$y_f = 9 \cdot 10^{-4}$	mol.L^{-1}
	$= 10^{-4}$	$= 0,09$	$= 9 \cdot 10^{-4}$	mol.L^{-1}

A l'équilibre, on écrit :

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^-]} = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{(10^{-3} - 9 \cdot 10^{-4}) \cdot (0,0909 - 9 \cdot 10^{-4})}$$

Soit : $K = 100$.

2° / Pour provoquer une augmentation de l'intensité de la couleur rouge sang il faut déplacer l'équilibre dans le sens direct, qui est le sens de la formation du complexe $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$.

D'après la loi de modération relative aux concentrations, il faut augmenter $[\text{Fe}^{3+}]$ et puisque le volume de la solution est constant, la quantité de Fe^{3+} doit alors augmenter .

3° / Nouvelle concentration de $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ lorsque l'équilibre est atteint .

Calculons tout d'abord la nouvelle valeur de la fonction des concentrations Π Lorsqu'on ajoute au mélange (S), en état d'équilibre, un litre d'une solution contenant $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$ de Fe^{3+} , alors on subit une dilution donc une perturbation totale au système chimique . Les nouvelles concentrations des différentes espèces chimiques deviennent à cette date de perturbation :

$$* [\text{Fe}^{3+}] = \frac{V_1 \cdot C_1 + V_2 \cdot C_2}{V_1 + V_2} = \frac{1 \times 10^{-4} + 1 \times 5 \cdot 10^{-5}}{1 + 1} = 0,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

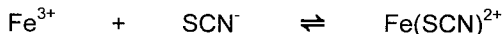
$$* [\text{SCN}^-] = \frac{9 \cdot 10^{-2}}{2} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$* [\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = \frac{9 \cdot 10^{-4}}{2} = 4,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} .$$

$$\text{La fonction } \Pi \text{ vaut : } \Pi = \frac{4,5 \cdot 10^{-4}}{0,75 \cdot 10^{-4} \times 4,5 \cdot 10^{-2}} = 133,3 ;$$

Donc : $\Pi > K$; le système chimique évolue dans le sens inverse .

Alors, lorsque le nouvel état d'équilibre est atteint, on aura :



	$0,75 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-2}$	$4,5 \cdot 10^{-4}$	mol.L^{-1} ($\Pi > K$)
à $t_{\text{perturb.}}$				
à t_{eq}	$0,75 \cdot 10^{-4} + y_f$	$4,5 \cdot 10^{-2} + y_f$	$4,5 \cdot 10^{-4} - y_f$	mol.L^{-1} ($\Pi_{\text{eq}} = K$)

$$K = \frac{[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{SCN}^{-}]} = \frac{4,5 \cdot 10^{-4} - y_f}{(0,75 \cdot 10^{-4} + y_f) \cdot (4,5 \cdot 10^{-2} + y_f)} ;$$

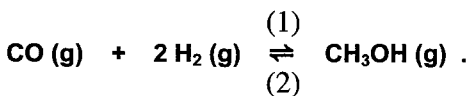
D'où : $y_f^2 + 5,5075 \cdot 10^{-2} y_f - 1,125 \cdot 10^{-6} = 0$.

La solution valable de cette équation est : $y_f = 2,04 \cdot 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Enfin : $[\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}] = 4,5 \cdot 10^{-4} - 0,204 \cdot 10^{-4} = 4,2958 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Activité (2)

En présence d'un mélange de cuivre , d'oxyde de zinc et d'alumine , à une température T_1 et sous une pression P_1 , le méthanol est obtenu selon la réaction symbolisée par l'équation :



1°/ A l'instant initial $t = 0$, on introduit dans une enceinte de volume V , 1 mole de gaz monoxyde de carbone et 1 mole de gaz dihydrogène . Il s'établit alors un état d'équilibre E_1 caractérisé par un avancement molaire final $x_f = 0,3 \text{ mol}$.

a – Quel est le rôle du mélange de cuivre , d'oxyde de zinc et d'alumine dans cette réaction ?

b – Dresser le tableau descriptif d'évolution du système chimique puis donner sa composition molaire à cet état d'équilibre .

c – Préciser le réactif limitant puis déterminer la valeur du taux d'avancement final τ_f de la réaction de synthèse du méthanol . Que peut-on conclure ?

2°/ Le système précédent , en état d'équilibre E_1 , est amené à une pression P_2 en maintenant la température constante . Un deuxième état d'équilibre E_2 est établi tel que le nombre de moles total de gaz est $n_2 = 1,6 \text{ mol}$.

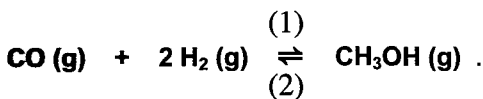
a – En partant de l'état d'équilibre E_1 à l'état E_2 , indiquer le sens (sens (1) ou sens (2)) suivant lequel a évolué le système chimique .

b – Préciser la variation de pression (augmentation ou diminution) que subit le système chimique gazeux au cours de cette évolution .

Solution (2)

1°/ a – Le mélange de cuivre , d'oxyde de zinc et d'alumine joue le rôle d'un catalyseur dans cette réaction ?

b – Tableau descriptif d'évolution du système chimique .



$$\begin{array}{l} t = 0 \quad 1 \text{ mol} \quad 1 \text{ mol} \quad 0 \\ t = t_{\text{eq}} \quad 1 - x_f \quad 1 - 2x_f \quad x_f = 0,3 \text{ mol} . \end{array}$$

La composition molaire du système chimique à l'état d'équilibre est :
 $n(\text{CO}) = 1 - 0,3 = 0,7 \text{ mol}$; $n(\text{H}_2) = 1 - 2 \times 0,3 = 0,4 \text{ mol}$;
 $n(\text{CH}_3\text{OH}) = x_f = 0,3 \text{ mol}$. .

c – Pour déterminer le réactif limitant de cette réaction , il suffit de comparer entre eux les rapports : $\frac{n_0(\text{CO})}{1}$ et $\frac{n_0(\text{H}_2)}{2}$.

En effet : $\frac{n_0(\text{CO})}{1} = 1$ et $\frac{n_0(\text{H}_2)}{2} = 0,5$,

Comme : $\frac{n_0(\text{H}_2)}{2} < \frac{n_0(\text{CO})}{1}$, alors H_2 est le réactif limitant . Par conséquent : $1 - 2x_{\text{max}} = 0 \Rightarrow x_{\text{max}} = 0,5 \text{ mol}$.

Le taux d'avancement final est : $\tau_f = \frac{x_f}{x_{\text{max}}}$ avec : $x_f = 0,3 \text{ mol}$

et $x_{\text{max}} = 0,5 \text{ mol}$, d'où : $\tau_f = \frac{0,3}{0,5} = 0,6$.

Comme $\tau_f < 1$, alors la réaction de synthèse du méthanol est limitée .

2°/ a – A l'état d'équilibre E_1 , le nombre de moles total des gaz est :

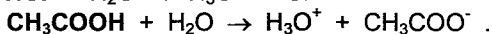
$$n_1 = 0,7 + 0,4 + 0,3 = 1,4 \text{ mol} ;$$

à l'état d'équilibre E_2 , ce nombre est : $n_2 = 1,6 \text{ mol}$; ce qui signifie que le nombre de moles total a augmenté , donc l'équilibre s'est déplacé dans le sens (2) qui fait augmenter le nombre de moles total des gaz .

b – D'après la loi de modération , l'augmentation du nombre de moles total des gaz conduit à une augmentation de la pression , donc la perturbation apportée au système chimique gazeux , à partir de l'état d'équilibre E_1 , est une diminution de la pression .

Ⓔ Un **monoacide** est une entité chimique, électriquement chargée ou neutre, capable de **libérer un ion hydrogène H^+** au cours d'une réaction chimique.

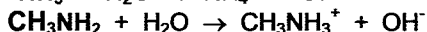
Exemples : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$



HCl et CH_3COOH sont des monoacides.

Une **monobase** est une entité chimique, électriquement chargée ou neutre, capable de **capturer un ion hydrogène H^+** au cours d'une réaction chimique ..

Exemples : $NH_3 + H_2O \rightarrow NH_4^+ + OH^-$



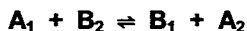
L'ammoniac et la méthylamine sont des monobases.

Ⓔ **Le produit ionique de l'eau, noté K_e** , est la constante d'équilibre associée à l'équation chimique de **l'ionisation propre de l'eau**



A l'équilibre dynamique : $[H_3O^+].[OH^-] = K_e = \text{constante}$ à une température donnée.

Une **réaction acide base** met en jeu deux couples ACIDE/BASE : A_1/B_1 et A_2/B_2 , l'équation chimique générale d'une réaction acide-base s'écrit :



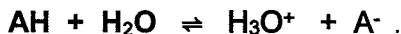
La loi d'action de masse s'écrit : $\Pi = \frac{[A_2].[B_1]}{[A_1].[B_2]} = K$ à l'équilibre

dynamique

Ⓔ **Le couple de référence** utilisé pour comparer les forces des acides

et des bases des différents couples AH/A^- est le couple de l'eau: H_3O^+/H_2O .

La réaction acide-base à considérer est :



Ⓔ La constante d'équilibre relative à cette réaction est nommée **constante d'acidité** du couple AH/A^- et elle s'écrit :

$$K_a = \frac{[H_3O^+].[A^-]}{[AH]} .$$

On définit également la notion du pK_a d'un couple acide/base :

$$pK_a = -\log K_a .$$

Ⓡ **Règle générale à retenir et à appliquer** : Un acide est d'autant plus fort que la valeur de sa constante d'acidité K_a est d'autant plus grande ou bien que la valeur de son pK_a est d'autant plus faible .

Ⓡ On définit la **constante de basicité** K_b d'un couple lorsqu'on considère la **réaction de basicité** : $A^- + H_2O \rightleftharpoons OH^- + AH$.

La constante de basicité s'écrit : $K_b = \frac{[OH^-].[AH]}{[A^-]}$

Entre la constante d'acidité K_a et la constante de basicité K_b d'un même couple acide base, on a les relations : $K_a \cdot K_b = K_e$

et $pK_a + pK_b = pK_e$.

- Ⓢ
- Un **acide fort** est conjugué à une **Base inerte** (inactive)
 - Un **acide faible** est conjugué à une **Base faible**
 - Un **acide inerte** (inactif) est conjugué à une **base forte** .

Le **pH** d'une solution aqueuse est une grandeur exprimée par un nombre positif lié à la molarité des ions hydronium H_3O^+ (il signifie le **potentiel protonique**) . Il est défini par la relation : $pH = -\log [H_3O^+]$.

Ⓡ **pH et nature d'une solution aqueuse**

- Solution neutre : $pH = \frac{1}{2} pK_e$
- Solution acide : $pH < \frac{1}{2} pK_e$
- Solution basique : $pH > \frac{1}{2} pK_e$

Ⓡ **pH des solutions aqueuses**

- solution d'acide fort : $pH = -\log C$; $C = 10^{-pH}$ (domaine de validité : $pH < 6$) .
- solution de base forte : $pH = pK_e + \log C$; $C = 10^{pH - pK_e}$ (domaine de validité : $pH > 8$) .

• solution d'acide faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$, $C = 10^{\text{pK}_a - 2 \text{pH}}$

(domaine de validité : $\text{pH} < 6$).

• solution de base faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a + \text{pK}_e + \log C)$;

$C = 10^{2 \text{pH} - \text{pK}_e - \text{pK}_a}$ (domaine de validité : $\text{pH} > 8$).

Activité (1)

On considère une solution S_1 d'acide chlorhydrique HCl à $\theta = 25^\circ \text{C}$.

1°-a) Quelle propriété peut nous

renseigner sur le fait que cette solution contient des ions ?

b) Ecrire l'équation-bilan de la réaction de dissolution du chlorure d'hydrogène dans l'eau . Quelles sont les espèces chimiques présentes dans la solution ?

c) Comment mettre en évidence la présence d'ions hydronium H_3O^+ ? d'ions chlorure Cl^- ?

2°) Le pH de la solution vaut 2,3 et la concentration molaire de S_1 est de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) Peut-on dire que l'acide chlorhydrique est totalement dissocié en ions Cl^- et H^+ ? Comment peut-on alors qualifier cet acide ?

b) On veut préparer , à partir de S_1 , 300 mL d'une solution S_2 dont le pH est égal à 4 .

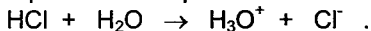
Comment réaliser expérimentalement cette préparation ? Indiquer la verrerie nécessaire à utiliser . Faire un schéma annoté .

Solution (1)

1°-a) Une solution qui contient des ions conduit le courant électrique . Rappelons que l'eau pure renferme peu d'ions et ne conduit que faiblement

le courant électrique .

b) Le chlorure d'hydrogène HCl est un gaz acide qui se dissout dans l'eau pure selon l'équation chimique suivante :



Les espèces chimiques présentes dans cette solutions sont : l'ion hydronium H_3O^+ , l'ion chlorure Cl^- et l'ion hydroxyde OH^- .

Ce dernier provient de l'auto-dissociation de l'eau .

c) Pour mettre en évidence la présence d'ions hydronium dans la solution il suffit d'utiliser un pH-mètre (qui indique $\text{pH} < 7$) ou un indicateur coloré (le B.B.T. par exemple donne une couleur jaune) .

La présence d'ions chlorure Cl^- peut être révélée en ajoutant à la solution quelques gouttes de nitrate d'argent AgNO_3 . On observe un précipité blanc

de chlorure d'argent AgCl provenant de la précipitation des ions Cl⁻ avec les ions Ag⁺.

2° - a) On a pH = 2,3 ; donc : $[H_3O^+] = 10^{-2,3} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Par ailleurs , la concentration de la solution de HCl est bien $c = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

On a donc dans la solution : $[H_3O^+] = [Cl^-] = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

La réaction : $HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$ est totale :

HCl est un acide fort .

b) La solution S₂ ainsi préparée est de pH = 4 , donc :

$$[H_3O^+] = 10^{-\text{pH}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1} .$$

Dans la solution S₂ de volume V₂ = 300 mL , la quantité d'ions H₃O⁺ est :

$$n(H_3O^+) = C_2 \cdot V_2 = 10^{-4} \times 300 \cdot 10^{-3} = 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} .$$

Pour préparer S₂ à partir de S₁ , on doit donc prélever un volume V₁ de S₁ qui renferme cette quantité d'ions H₃O⁺ , c'est-à-dire un volume V₁ tel que :

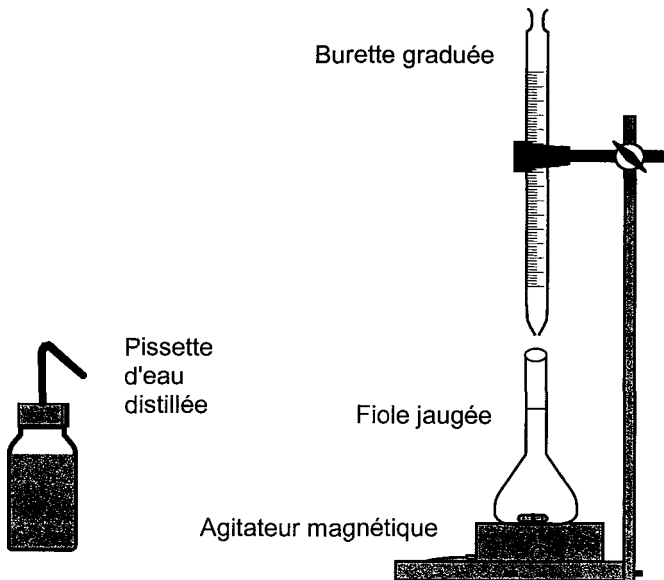
$$n(H_3O^+) = C_1 \cdot V_1 , \quad \text{Soit : } 3 \cdot 10^{-5} = 5 \cdot 10^{-3} \times V_1 ;$$

$$\text{d'où : } V_1 = \frac{3 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-3}} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ L} , \text{ soit : } V_1 = 6 \text{ mL} .$$

Préparation pratique de S₂ :

On introduit la solution S₁ dans une burette graduée de 25 mL . On verse 6 mL de cette solution dans une fiole jaugée de 300 mL et on complète avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge indiquant le volume de 300 mL .

Enfin , on homogénéise la solution à l'aide d'un agitateur .



® pH et dilution d'une solution aqueuse

Considérons une solution aqueuse (S_0) que l'on dilue k fois (k entier), cela signifie qu'on ajoute de l'eau distillée à (S_0) de façon que son volume augmente k fois. Au cours de la dilution, le volume augmente, la concentration diminue mais la quantité de matière reste constante.

En effet, la solution (S) de volume V_0 et de concentration C_0 contient une quantité de matière : $n_0 = C_0 \cdot V_0$.

Soit (S) la solution obtenue après dilution, de volume V et de concentration C . Elle contient la même quantité de matière que (S_0).

On écrit alors : $n_0 = n$, soit : $C_0 V_0 = C \cdot V$;

Comme $V = k \cdot V_0$, il vient donc : $C_0 \cdot V_0 = C \cdot k V_0$; d'où : $C = \frac{C_0}{k}$.

@ Conséquences :

- **Si l'acide est fort** : avant dilution : $\text{pH}_0 = -\log C_0$,
après dilution : $\text{pH} = -\log C$

$$= -\log \frac{C_0}{k}$$

$$= -\log C_0 + \log k$$

Soit : $\text{pH} = \text{pH}_0 + \log k$; si $k = 10$, alors $\text{pH} = \text{pH}_0 + 1$.

Si une solution d'acide fort est diluée 10 fois, alors son pH augmente d'une unité.

- **Si l'acide est faible** :

$$\text{avant dilution : } \text{pH}_0 = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_0) ,$$

$$\text{après dilution : } \text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$$

$$= \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log \frac{C_0}{k})$$

$$= \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_0 + \log k)$$

$$= \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C_0) + \frac{1}{2} \log k$$

Soit : $\text{pH} = \text{pH}_0 + \frac{1}{2} \log k$; si $k = 10$, alors $\text{pH} = \text{pH}_0 + 1/2$.

Si une solution d'acide faible est diluée 10 fois, alors son pH augmente d'une demi unité.

Activité (2)

On dissout 3 g d'acide éthanoïque pur dans de l'eau de façon à obtenir 500 mL de solution (S). Le pH de la solution (S) obtenue est égal

à 2,9 à 25°C .

1° - a) Calculer la concentration C de la solution (S) .

b) Dresser le tableau descriptif de l'évolution de la réaction de dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau . On utilisera l'avancement volumique y (en mol.L^{-1}) .

2° /a) Calculer la valeur du taux d'avancement volumique final τ_f de la réaction de dissolution de l'acide éthanoïque . L'acide éthanoïque est-il un acide fort ou faible ?

b) On admet que τ_f est négligeable devant l'unité si $\tau_f \leq 5.10^{-2}$. Exprimer alors la constante d'acidité K_a en fonction de C et du pH . Calculer les valeurs de K_a et du $\text{p}K_A$ du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

c) En déduire de ce qui précède que le pH de la solution d'acide éthanoïque peut s'exprimer par la relation : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a - \log C)$.

3°) On prélève un volume V de la solution (S) auquel on ajoute de l'eau pure jusqu'à obtenir 1L de solution (S') de concentration $C' = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

a) La solution (S') est obtenue en diluant la solution (S) p fois (p entier) . Déterminer p et V .

b) Calculer la valeur du pH' de la solution (S') puis déduire celle de τ_f' , taux d'avancement volumique final de la réaction dans la solution (S') .

c) Comparer τ_f et τ_f' et préciser l'effet de la dilution sur l'ionisation de l'acide .

Solution (2)

1° - a) Concentration C de la solution (S) .

La concentration de la solution (S) est : $C = \frac{n}{V} = \frac{m}{M.V}$.

Avec : $m = 3 \text{ g}$; $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$ et $V = 0,5 \text{ L}$.

D'où : $C = \frac{3}{60 \times 0,5} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.

b) Tableau descriptif de l'évolution de la réaction de dissolution de l'acide éthanoïque dans l'eau .

Equation chimique		$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$			
Etat du système	Avancement volumique	Concentration (mol.L ⁻¹)			
Etat initial	$y = 0$	C	excès	$10^{-\text{pK}_e/2}$	0
Etat final	y_f	$C - y_f$	excès	$10^{-\text{pH}}$	y_f

2° / a) Valeur du taux d'avancement volumique final τ_f .

On a : $\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}}$, avec : $y_{\max} = C$ et $y_f = [\text{CH}_3\text{COO}^-] \approx [\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$.

Soit : $\tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2,9}}{10^{-1}} = 1,26 \cdot 10^{-2}$.

Comme : $\tau_f < 1$, alors l'acide éthanóique se dissocie faiblement dans l'eau : c'est un acide faible .

b) Calculons les valeurs de K_a et du pK_A du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$.

La constante d'acidité du couple $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-$ est :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+].[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$$

Avec : $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}}$, $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = y_f = C \cdot \tau_f$

et $[\text{CH}_3\text{COOH}] = C - y_f = C - C \tau_f = C(1 - \tau_f) \approx C$ puisque $\tau_f \leq 5 \cdot 10^{-2}$
donc τ_f est négligeable devant l'unité . On obtient enfin :

$$K_a = \frac{10^{-\text{pH}} \cdot C \cdot \tau_f}{C} = 10^{-\text{pH}} \cdot \tau_f = 10^{-\text{pH}} \cdot \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C}$$

Soit : $K_a = \frac{10^{-2 \times 2,9}}{10^{-1}} = 10^{-4,8} \Rightarrow \text{pK}_a = -\log K_a = -\log(10^{-4,8}) = 4,8$.

c) Montrons la relation : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$.

On a établi la relation : $K_a = \frac{10^{-2\text{pH}}}{C}$. D'où : $C \cdot K_a = 10^{-2\text{pH}}$,

puis : $\log C \cdot K_a = \log 10^{-2\text{pH}} \Rightarrow 2\text{pH} = -\log K_a - \log C$;

enfin : $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{pK}_a - \log C)$

3° / a) La solution (S') est obtenue en diluant la solution (S) p fois

Cela signifie que le volume de la solution (S') est : $V' = pV$, et si on désigne par C' la concentration de (S'), alors on a la relation de conservation de matière, suite à une dilution :

$$n(S) = n(S') ; \text{ soit : } C.V = C'.V', \text{ on a alors : } C.V = C'.pV,$$

$$\text{d'où : } p = \frac{C}{C'} = \frac{10^{-1}}{10^{-2}} = 10 ; \text{ puis : } V' = 10V \Rightarrow V = \frac{V'}{10} = 0,1 \text{ L.}$$

b) Calculons la valeur du pH' de la solution (S') .

$$\text{On utilise la relation : } pH' = \frac{1}{2} (pK_a - \log C') ;$$

$$\text{Soit : } pH' = pH = \frac{1}{2} (4,8 - \log 10^{-2}) = 3,4 .$$

$$\text{Puis : } \tau'_f = \frac{10^{-pH'}}{C'} = \frac{10^{-3,4}}{10^{-2}} = 3,98 \cdot 10^{-2} .$$

c) Si on compare τ_f et τ'_f , on constate que : $\tau'_f > \tau_f$; on peut conclure alors que la dilution déplace l'équilibre de la réaction de l'acide avec l'eau dans le sens direct (sens de l'ionisation de l'acide) .

Activité (3)

Une solution aqueuse (S_0) d'un monoacide HA, de concentration inconnue, a un pH noté pH_0 , tel que $pH_0 = 3$.

On veut déterminer si cet acide est fort ou faible .

Pour cela, on ajoute de l'eau pure à 20 ml de la solution (S_0) pour obtenir 200 ml d'une solution notée (S_1) .

La mesure du pH de la solution (S_1) est pH_1 .

1°) En supposant que l'acide HA est un acide fort, calculer les concentrations en ions H_3O^+ avant et après dilution .

Calculer la valeur théorique du pH après la dilution .

2°) En réalité, la mesure du pH de la solution (S_1) donne $pH_1 = 3,5$. Calculer la concentration réelle des ions H_3O^+ de la solution (S_1) . En déduire que l'acide HA est un acide faible .

3°) Ecrire l'équation de la réaction de l'acide HA sur l'eau .

Appliquer la loi d'action de masse pour expliquer l'ionisation de l'acide suite à sa dilution .

Solution (3)

1°) Avant la dilution : le pH de la solution

(S_0) est : $pH_0 = 3$. Or : $[H_3O^+]_0 = 10^{-pH_0}$,
soit : $[H_3O^+]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Après dilution : Considérons $V_0 = 20 \text{ cm}^3$ de cette solution (S_0) :

elle contient : $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot V_0$.

L'acide HA est supposé fort : dans ce cas il est totalement dissocié dans l'eau , quelle que soit la dilution de la solution .

Le fait de diluer la solution (S_0) , pour obtenir la solution (S_1) , ne modifie donc pas $n(\text{H}_3\text{O}^+)$ présent initialement .

Donc : $n_1(\text{H}_3\text{O}^+) = n_0(\text{H}_3\text{O}^+)$;

or , dans la solution (S_1) : $n_1(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot V_1$.

Donc : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 \cdot V_1 = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot V_0$; soit : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{V_0}{V_1} [\text{H}_3\text{O}^+]_0$.

Application numérique : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1 = \frac{20 \cdot 10^{-3}}{200 \cdot 10^{-3}} \times 10^{-3} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Ensuite , $\text{pH}_1(\text{th}) = -\log [\text{H}_3\text{O}^+] = -\log 10^{-4}$;

soit : $\text{pH}_1(\text{th}) = 4$, (th : théorique) .

La solution a été diluée 10 fois : le pH augmente d'une unité .

2°) En réalité : $\text{pH}_1 = 3,5$; $[\text{H}_3\text{O}^+]_1(r) \approx 10^{-3,5} \text{ mol.L}^{-1}$,

(r : réelle) ; soit : $[\text{H}_3\text{O}^+]_1(r) \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.

Calculons la quantité $n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+)$ dans cette solution diluée :

$$n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_1(r) \cdot V_1 ;$$

$$n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 3,2 \cdot 10^{-4} \times 0,2 ;$$

soit : $n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+) \approx 6,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

La solution (S_0) initiale contenait :

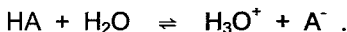
$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 \cdot V_0$$

$$n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 10^{-3} \times 2 \cdot 10^{-2}$$

soit : $n_0(\text{H}_3\text{O}^+) = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Nous constatons : $n_1(r)(\text{H}_3\text{O}^+) > n_0(\text{H}_3\text{O}^+)$: la dilution de la solution a provoqué une augmentation de la dissociation de l'acide HA : il s'agit donc d'un acide faible .

3°) En effet , l'équation de la réaction de l'acide HA avec l'eau s'écrit :



Si à l'équilibre ; on ajoute de l'eau pure , le volume du milieu réactionnel augmente et il y a perturbation du système chimique .

Exprimons la fonction Π des concentrations juste après perturbation et la comparons à K_a .

En effet , à l'équilibre du système chimique avant ajout de l'eau , on a :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} [\text{A}^-]_{\text{éq}}}{[\text{HA}]_{\text{éq}}} = \frac{\frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_0} \cdot \frac{n_0(\text{A}^-)}{V_0}}{\frac{n_0(\text{HA})}{V_0}} ,$$

Soit :
$$K_a = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot n_0(\text{A}^-)}{n_0(\text{HA})} \cdot \frac{1}{V_0}$$

Juste après perturbation de l'équilibre en ajoutant un volume V d'eau pure , la fonction Π des concentrations s'écrit :

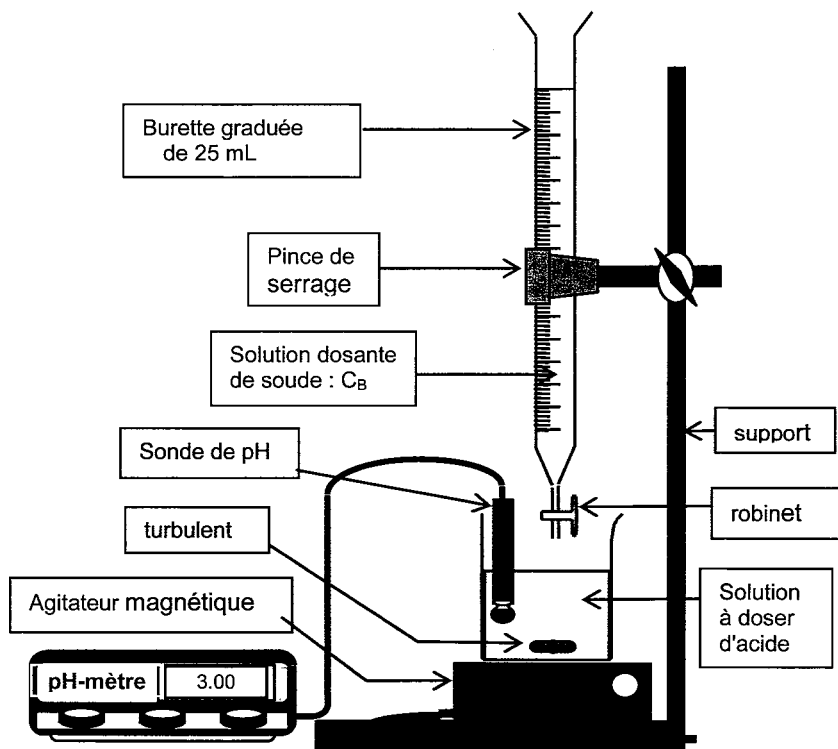
$$\Pi = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+)}{V_0 + V} \cdot \frac{n_0(\text{A}^-)}{V_0 + V}}{\frac{n_0(\text{HA})}{V_0 + V}}$$

d'où :
$$\Pi = \frac{n_0(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot n_0(\text{A}^-)}{n_0(\text{HA})} \cdot \frac{1}{V_0 + V}$$

On constate bien que $\Pi < K$ (puisque $\frac{1}{V_0 + V} < \frac{1}{V_0}$), donc l'équilibre se

déplace dans le sens direct qui permet une ionisation plus importante de l'acide qui subit une dilution .

® *Dispositif expérimental utilisé lors d'un dosage*



@ Etalonnage du pH-mètre .

Pour étalonner le pH-mètre , avant d'effectuer les mesures de pH des différentes solutions , on procède comme suit :

a) On enlève doucement le capuchon de protection de la sonde de mesure de pH (ou électrode double) .

b) Sachant que le pH est une fonction affine de la tension apparaissant entre les bornes de l'électrode : $\text{pH} = a U + b$
on utilise des solutions de pH connus (des solutions tampons) pour tarer le pH-mètre .

En général un pH-mètre a deux boutons d'étalonnage :

* le bouton de « **standardisation** » , qui joue sur le coefficient b .

* le bouton « **Température** » permet de régler le coefficient directeur a qui dépend essentiellement de la température .

c) Pour effectuer un étalonnage en milieu acide :

* Il faut régler le bouton du pH-mètre marqué «Température » sur une valeur approximative de la température des solutions .

* Plonger la sonde de mesure dans la solution étalon de **pH = 7** et faites stabiliser cette valeur de pH sur l'écran du pH-mètre , à l'aide du bouton « Standardisation » .

* Rincer la sonde de mesure avec de l'eau distillée .

* Plonger de nouveau la sonde de mesure dans la deuxième solution tampon de **pH = 4** et faites afficher cette valeur sur le pH-mètre à l'aide du bouton « Température » .

* Quand on a pour les 2 solutions mêmes valeurs affichées par le pH-mètre et par le flacon , le pH-mètre est étalonné .

® Equivalence acido-basique

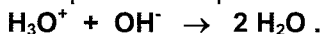
L'équivalence acido-basique signifie que la quantité d'ions H_3O^+ libérés par l'acide après dissolution totale soit égale à la quantité d'ions OH^- libérés par la base après dissolution totale .

La relation d'équivalence s'écrit : $n(\text{H}_3\text{O}^+)_{\text{libérés}} = n(\text{OH}^-)_{\text{libérés}}$,

Soit encore : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$

® - Dosage d'un acide fort par une base forte .

Il s'agit de la réaction totale entre l'ion H_3O^+ et l'ion OH^- appelée réaction de neutralisation de l'eau d'équation chimique :



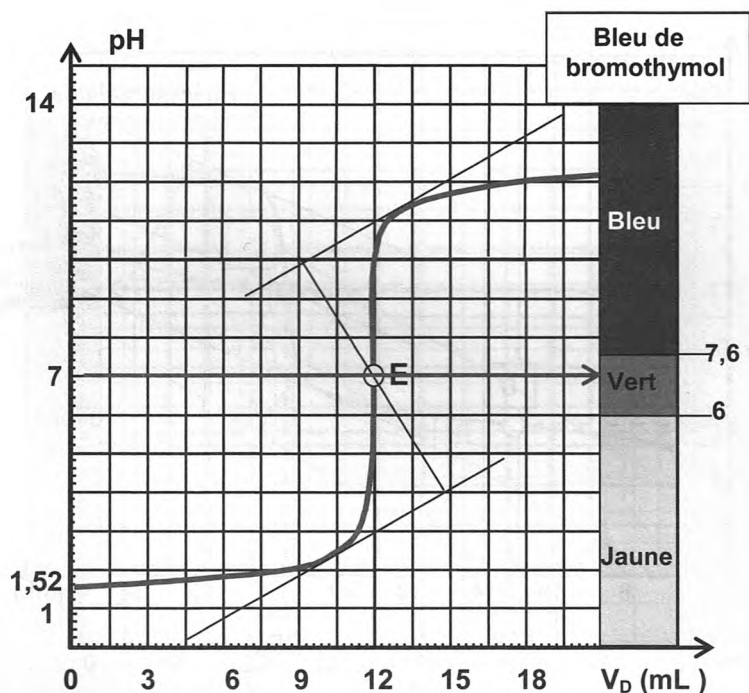
- Cette réaction est rapide et exothermique .

- Le pH varie très lentement avant et après l'équivalence (avec deux paliers de pH c'est-à-dire début et fin de courbe presque horizontal) .

- Le **saut de pH** se produit au **voisinage de l'équivalence** ; il est d'autant plus faible que l'acide et la base sont diluées .

- Dans le cas du dosage d'un monoacide fort par une monobase forte , les quantités d'acide et de base sont égales à l'équivalence.

- Le pH à l'équivalence vaut toujours : $\text{pH}_E = \frac{1}{2} \text{pK}_e = 7$ à **25°C** .



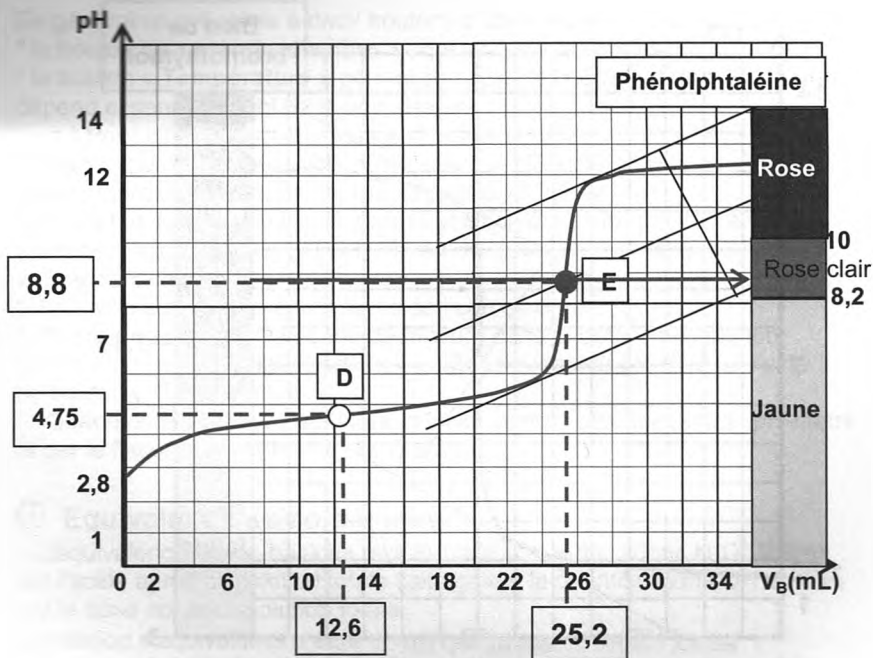
L'indicateur coloré convenable à ce dosage est le bleu de bromothymol dont la zone de virage (6 – 7,6) contient la valeur du $\text{pH}_E = 7$. .

® - Dosage d'un acide faible par une base forte .

L'équation chimique de la réaction de dosage d'un acide faible AH par la base forte OH^- s'écrit :



- La courbe de variation du pH en fonction du volume V_B de la solution de soude versée présente un **saut de pH** , **deux points d'inflexion** et **trois concavités** .
- Le saut de pH est centré au point d'équivalence **E** .
- Le pH à l'équivalence est **basique** : $\text{pH}_E < 7$ à 25°C .
- Le pH varie très peu dans la partie qui précède l'équivalence , celle-ci est centrée au point **D** de demi-équivalence .
- A la **demi-équivalence** , le pH est en général égal au pK_A : $\text{pH}_D = \text{pK}_a$, sauf si l'acide est trop fort ($\text{pK}_A < 3$) et dilué ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) .



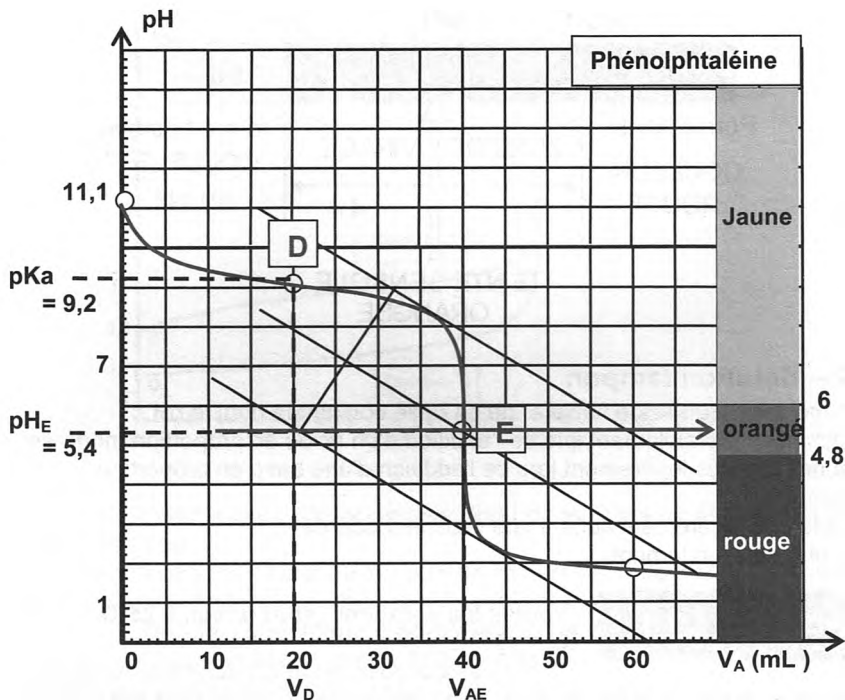
L'indicateur coloré convenable à ce dosage est la phénolphtaléine dont la zone de virage (8,2 – 10) contient la valeur du $\text{pH}_E = 8,8$.

® - Dosage d'une base faible par un acide fort .

L'équation chimique de la réaction de dosage d'une base faible B par l'acide fort H_3O^+ s'écrit :



- La courbe de variation du pH en fonction du volume de la solution de soude versée présente un saut de pH au voisinage de l'équivalence .
- Le pH à l'équivalence est acide : $\text{pH}_E < 7$ à 25°C
- Le pH varie peu dans la partie qui précède l'équivalence . - A la demi-équivalence , le pH est en général égal au pK_A , sauf si la base est trop forte ($\text{pK}_A > 11$) et diluée ($c < 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$) .



L'indicateur coloré convenable à ce dosage est le rouge de méthyle dont la zone de virage (4,8 – 6) contient la valeur du $pH_E = 5,4$.

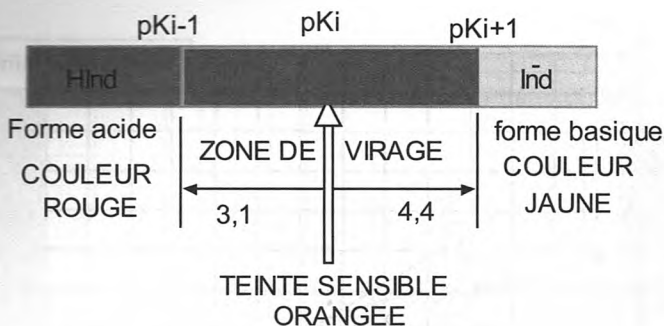
® - Indicateur coloré

Un indicateur coloré acido-basique est un acide ou une base faible dont les deux espèces conjuguées n'ont pas la même couleur . La zone de virage de l'indicateur coloré se situe autour du pK_i du couple de l'indicateur .

Le choix d'un indicateur coloré pour un dosage est guidé par le pH auquel il doit changer de couleur .

La teinte sensible d'un indicateur coloré de pH est la teinte qu'il prend lorsqu'il est introduit dans une solution de pH appartenant à sa zone de virage .

Un indicateur coloré est dit convenable à un dosage acide-base si sa zone de virage contient la valeur du pH à l'équivalence .



® – Solution tampon .

Un mélange d'un acide faible et de sa base conjuguée dont le pH :

- diminue très faiblement lors de l'addition d'un acide en proportion modérée
 - augmente très légèrement lors de l'addition d'une base en proportion modérée ;
 - varie très légèrement suite à une dilution modérée ;
- est une solution tampon .

Activité (1)

Toutes les solutions sont prises à 25°C ;
 $K_e = 10^{-14}$.

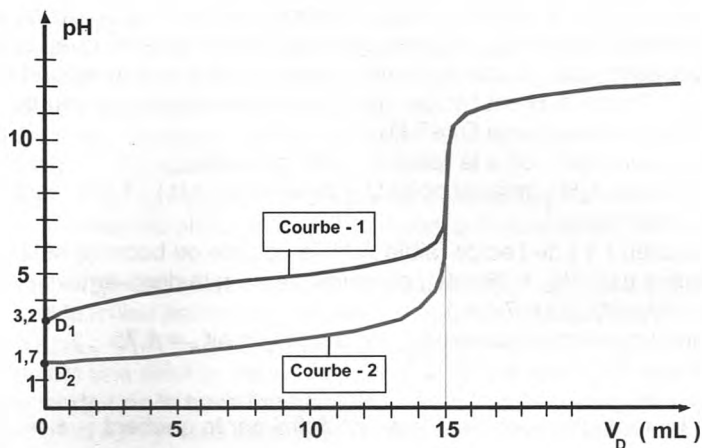
1° / Les courbes (1) et (2) de la figure ci-dessous traduisent l'évolution du pH au cours de deux dosages successifs de deux solutions aqueuses d'un acide fort et d'un acide faible de même concentration C_A (en mol.L⁻¹) et dont le volume dosé est le même : $V_A = 40 \text{ cm}^3$. On verse progressivement un volume V_B (en cm^3) de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium de concentration C_B et on mesure le pH à l'aide d'un pH-mètre préalablement étalonné .

a – Donner les définitions d'un acide fort et d'un acide faible en solutions aqueuses . On nomme A_1H l'acide dosé selon la courbe (1) et A_2H l'acide dosé selon la courbe (2) .

b – A partir des définitions précédentes montrer que l'exploitation des points D_1 et D_2 permet de déterminer la force de chacun des deux acides .

c – A partir de l'examen des points D_1 et D_2 , calculer :

- la concentration C_A commune aux deux acides ;
- les valeurs de pK_A et de la constante d'acidité K_A de l'acide faible ;



2 / a) Calculer le taux d'avancement final de la réaction entre l'acide faible et l'eau .

b) Pourquoi ne définit-on pas de constante d'acidité d'un acide fort ? Quel est alors son taux d'avancement final ?

3° / a – Définir l'équivalence acido-basique et dire pourquoi le volume V_{BE} de solution basique versée à l'équivalence est le même pour la solution d'acide fort et pour celle d'acide faible .

b – Déterminer V_{BE} et en déduire la concentration C_B de la solution basique .

c – Justifier le pH du milieu réactionnel à l'équivalence pour les deux dosages .

4° / Expliquer qualitativement pourquoi les deux courbes sont pratiquement confondues et indiscernables après l'équivalence .

5° / L'hélianthine est un indicateur coloré qui vire du rouge au jaune quand le pH passe de 3,1 à 4,4 . La teinte sensible de cet indicateur dans la zone de virage est orangée .

Montrer que l'hélianthine permet de comparer les forces relatives des deux acides précédents A_1H et A_2H de même concentration C_A .

Justifier la réponse .

Solution (1)

1° / a) Définitions d'un acide fort et d'un acide faible en solutions aqueuses .

* Un acide est fort lorsqu'il réagit totalement avec l'eau en libérant des ions H^+ .

* Un acide est faible lorsque sa réaction avec l'eau est limitée .

b) On constate que : $pH(D_2) < pH(D_1)$

$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+]_2 > [\text{H}_3\text{O}^+]_1$, donc, malgré que les deux solutions sont de même concentration C_A , l'acide A_2H libère plus d'ions H^+ que l'acide A_1H . On conclut alors que l'acide A_2H est l'acide fort et il lui correspond la courbe (2); l'acide A_1H est l'acide faible et il lui correspond la courbe (1).

c) Examen des points D_1 et D_2 :

* Pour un acide fort, on a la relation : $\text{pH} = -\log C_A$.

Pour l'acide fort A_2H , on a au point D_2 (lorsque $V_B = 0$) : $1,7 = -\log C_A$

$$\Rightarrow C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

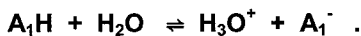
* Sur la courbe (1) de l'acide faible A_1H , le volume de base versé à l'équivalence est : $V_{BE} = 15 \text{ mL}$; Le volume versé à la demi-équivalence est donc : $V_D = V_{BE}/2 = 7,5 \text{ mL}$.

Or, au point de demi-équivalence, on a : $\text{pH}_D = \text{p}K_A = 4,75$.

$$\text{D'où : } K_A = 10^{-4,75} = 1,778 \cdot 10^{-5}.$$

2°/ a) Le taux d'avancement final est défini par le quotient : $\tau_f = \frac{y_f}{y_{\max}}$

où y_f et y_{\max} désignent respectivement l'avancement final et l'avancement maximal de la réaction :



Dressons le tableau descriptif de l'évolution de la réaction :

Etat du système	Avancement volumique	$A_1H + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A_1^-$
$t = 0$	$y = 0$	C_A excès $10^{-\text{p}K_e/2}$ 0
$t = t_f$	$y = y_f$	$C_A - y_f$ excès $10^{-\text{pH}}$ y_f

On déduit rapidement que $y_{\max} = C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 et que $[\text{H}_3\text{O}^+] = [A_1^-] + [\text{OH}^-]$; soit : $10^{-\text{pH}} = y_f + 10^{\text{pH} - \text{p}K_e}$
 $\Rightarrow y_f = 10^{-\text{pH}} - 10^{\text{pH} - \text{p}K_e} \approx 10^{-\text{pH}}$.

$$\text{Enfin : } \tau_f = \frac{10^{-\text{pH}}}{C_A} = \frac{10^{-3,2}}{2 \cdot 10^{-2}} = 3,15 \cdot 10^{-2} = 3,15 \%$$

b) On ne définit pas de constante d'acidité d'un acide fort car la constante d'acidité est une grandeur scalaire positive finie et qui traduit le rapport de l'acide qui a réagi avec l'eau à l'acide restant intact. Or, pour un acide fort, il réagit pratiquement totalement et sa constante d'acidité est un nombre qui tend d'être infini.

Le taux d'avancement final pour un acide fort est alors : $\tau_f = 1$.

3°/ a) Définition de l'équivalence acido-basique : l'équivalence acido-basique signifie que le nombre de moles de base versée est égal à celui de l'acide initialement présent; soit : $n_A = n_B$, ou encore : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_B$.

Comme la concentration C_A des deux solutions acide est la même et que le volume dosé V_A est le même, alors les deux solutions d'acide contiennent le même nombre de moles n_A d'acide et par conséquent il faut ajouter à chacune des deux solutions le même nombre de moles de base donc le même volume V_{BE} de solution basique versée.

b) On lit sur les deux courbes, au point d'équivalence, $V_{BE} = 15 \text{ mL}$. Il vient donc : $C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_{BE}$,
d'où : $C_B = C_A \cdot V_A / V_{BE} = 2 \cdot 10^{-2} \times 40 / 15 = 5,333 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c) Justification du pH du milieu réactionnel à l'équivalence pour les deux dosages.

* Pour le dosage de l'acide fort A_2H , à l'équivalence, on a $\text{pH}_E = 7$; ce qui signifie que le milieu est neutre. En effet, l'équation de la réaction du dosage s'écrit : $A_2H + (Na^+ + OH^-) \rightarrow H_2O + (Na^+ + A_2^-)$, la solution est une solution de sel NaA_2 formé par les ions Na^+ , acide conjugué inerte (de la base forte $NaOH$), et A_2^- base conjuguée inerte (de l'acide fort A_2H). Ces deux ions inertes sont sans aucun effet sur le pH de l'eau pure de $\text{pH} = 7$: le milieu reste alors neutre.

* Pour le dosage de l'acide faible A_1H , à l'équivalence, on a $\text{pH}_E > 7$; ce qui signifie que le milieu est basique. En effet, l'équation de la réaction du dosage s'écrit : $A_1H + (Na^+ + OH^-) \rightarrow H_2O + (Na^+ + A_1^-)$, la solution est une solution de sel NaA_1 formé par les ions Na^+ , acide conjugué inerte (de la base forte $NaOH$), et A_1^- base conjuguée faible (de l'acide faible A_1H). Cet ion faible réagit avec l'eau selon l'équation de la réaction suivante : $A_1^- + H_2O \rightleftharpoons A_1H + OH^-$, le milieu réactionnel s'enrichit alors en ions OH^- et devient basique, d'où $\text{pH}_E > 7$.

4° / Expliquons qualitativement pourquoi les deux courbes sont pratiquement indiscernables après l'équivalence. A l'équivalence, l'un des deux milieux est neutre alors que l'autre est basique avec une concentration faible en ions OH^- ($\text{pH}_E = 8 \Rightarrow [OH^-] = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Lorsqu'on ajoute un même volume V_B de base forte à ces deux solutions de même volume ($V_A + V_{BE}$), la base forte subit une simple dilution et son pH ne dépend que de sa nouvelle concentration dans le mélange après l'équivalence, donc on aura la même valeur de pH pour les deux solutions et par conséquent les deux courbes deviennent confondues au delà de l'équivalence.

5° / Montrons que l'hélianthine permet de comparer les forces relatives des deux acides A_1H et A_2H de même concentration C_A . Les deux solutions acide ont même concentration $C_A = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

* Pour la solution d'acide fort A_2H , de pH égal à $\text{pH}_2 = 1,7$, on obtient une couleur rouge lorsqu'on ajoute quelques gouttes d'hélianthine puisque $\text{pH}_2 < 3,1$.

* Pour la solution d'acide faible A_1H , de pH égal à $pH_1 = 3,2$, on obtient une couleur jaune lorsqu'on ajoute quelques goutte d'hélianthine puisque $pH_1 > 3,1$.

Donc, les différentes couleurs observées dans les deux solutions nous permettent de conclure que : $pH_2 < pH_1 \Rightarrow [H_3O^+]_2 > [H_3O^+]_1$, l'acide A_2H libère plus de protons H^+ que l'acide A_1H lorsqu'ils se trouvent en solution aqueuse avec la même concentration : A_2H est un acide plus fort que A_1H .

Activité (2)

Dans un volume V_B , d'une solution aqueuse (S) d'ammoniac NH_3 de concentration C_B , on verse progressivement, à l'aide d'une burette graduée, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique HCl , acide fort, de concentration $C_A = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

Avant d'ouvrir le robinet de la burette, on ajoute, au volume V_B , quelques gouttes d'indicateur coloré convenablement choisi pour ce dosage : le rouge de méthyle. Les caractéristiques de cet indicateur coloré sont indiquées sur le tableau suivant :

Couleur si $pH < 4,2$	Zone de virage	Couleur si $pH > 6,2$
Rouge	4,2 - 6,2	Jaune

Pour chaque volume V_A d'acide versé, on prélève le pH du mélange à l'aide d'un pH-mètre préalablement taré. Cette étude expérimentale, a permis le traçage de la courbe de variation : $pH = f(V_A)$, on obtient la courbe de la figure ci-dessous.

1°/ a - Déterminer sur la courbe $pH = f(V_A)$ le point d'équivalence E puis prélever ses coordonnées V_{AE} et pH_E .

b - Montrer que l'ammoniac NH_3 est une base faible.

c - En déduire la valeur du pK_a du couple NH_4^+/NH_3 .

2°/ Ecrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'acide chlorhydrique.

3°/ a - Sachant que le pH d'une solution aqueuse de base faible B de concentration C_B , vérifie la relation : $pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_B)$;

où K_a étant la constante d'acidité du couple : BH^+/B , remplir, en exploitant convenablement la courbe $pH = f(V_A)$, le tableau suivant :

Volume V_A de solution dosante versée (en mL)	0	20	40	60
pH du milieu réactionnel				
Couleur du rouge de méthyle dans le mélange				

b - Déduire la concentration C_B et le volume V_B de la solution aqueuse (S) d'ammoniac .

4° / Afin que les électrodes de la sonde de mesure du pH trempent mieux dans le milieu réactionnel , on ajoute alors 20 mL d'eau pure aux 20 mL de la solution (S) à doser .

a - Cette dilution de la solution (S) , changera-t-elle le volume d'acide chlorhydrique versé à l'équivalence ? Justifier votre réponse .

b - Expliquer de manière qualitative comment la courbe de dosage est modifiée , suite à cette dilution , puis tracer sur le même graphe , la nouvelle allure de la courbe de variation : $pH = f(V_A)$.

Solution (2)

1° / a - Coordonnées du point d'équivalence E .

Par la méthode des tangentes parallèles , on détermine soigneusement le point d'équivalence E .

Ses coordonnées sont : $V_{AE} = 40$ mL et $pH_E = 5,4$.

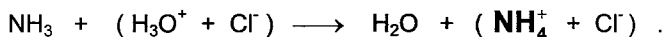
b - Montrons que l'ammoniac NH_3 est une base faible .

A l'équivalence , on a : $pH_E = 5,4$; comme , $pH_E \neq 7$, alors la l'ammoniac ne peut pas être une base forte , et comme le pH varie au cours du dosage , alors l'ammoniac n'est pas une base inerte : c'est donc une base faible .

c - La valeur du pK_a du couple NH_4^+/NH_3 est égale à la valeur du pH à la demi-équivalence , soit au point D d'abscisse $V_D = V_{BE}/2 = 20$ mL .

On lit sur la courbe : $pH_D = pK_a = 9,2$.

2° / Equation de la réaction de l'ammoniac avec l'acide chlorhydrique . Il s'agit d'une réaction entre une base faible , l'ammoniac NH_3 , et un acide fort qui s'ionise totalement dans l'eau pure ($H_3O^+ + Cl^-$) :



3° / a - Remplissons le tableau :

Volume de solution dosante versée	0	20	40	60
pH du milieu réactionnel	11,1	9,2	5,4	1,9
Couleur du mélange	jaune	jaune	orangé	rouge

b - Concentration C_B et volume V_B de la solution aqueuse (S) d'ammoniac .

Lorsque $V_A = 0$, la solution est purement basique , c'est la solution (S) de pH initial : $pH = 11,1$; avec $pK_a = 9,2$, alors d'après la relation :

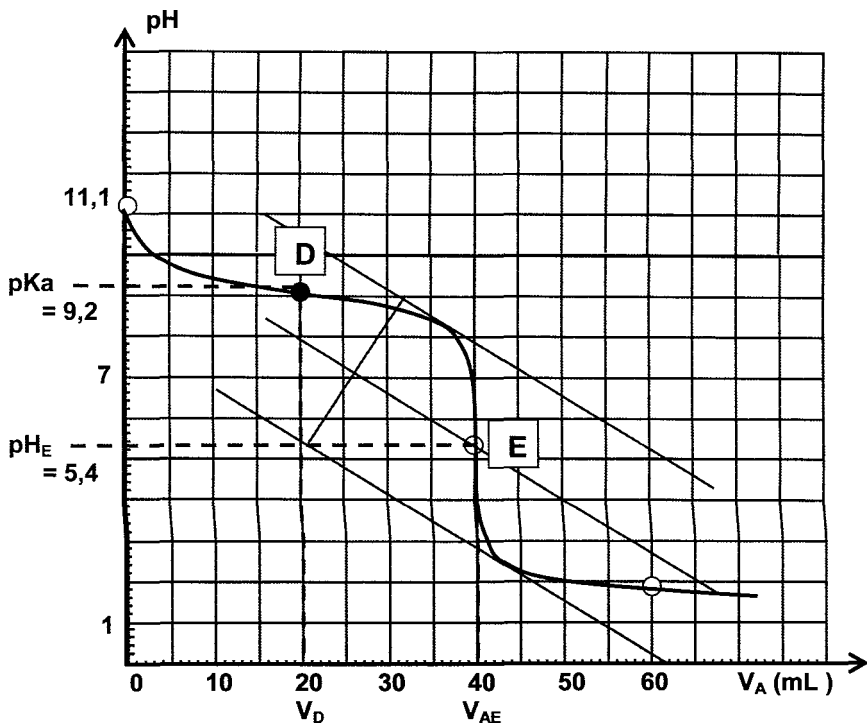
$$pH = \frac{1}{2} (pK_a + pK_e + \log C_B) ,$$

on tire : $\log C_B = 2pH - pK_a - pK_e = 2 \times 11,1 - 9,2 - 14 = -1$;

alors : $C_B = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Utilisons maintenant la relation d'équivalence : $n_B (\text{initial}) = n_{AE}(\text{versé})$,

$$\text{Soit : } C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_{AE} , \text{ d'où : } V_B = \frac{C_A \cdot V_{AE}}{C_B} = \frac{5 \cdot 10^{-2} \times 40}{10^{-1}} = 20 \text{ mL} .$$



4° / a – Si on ajoute à la solution à doser un volume d'eau pure , la quantité de base NH_3 reste inchangée , c'est-à-dire que :

$n_B = C_B \cdot V_B = C'_B \cdot V'_B$, car la dilution change la concentration mais ne change pas la quantité de matière . Par conséquent , la quantité d'acide ajoutée à l'équivalence reste inchangée , donc V_{AE} est constant .

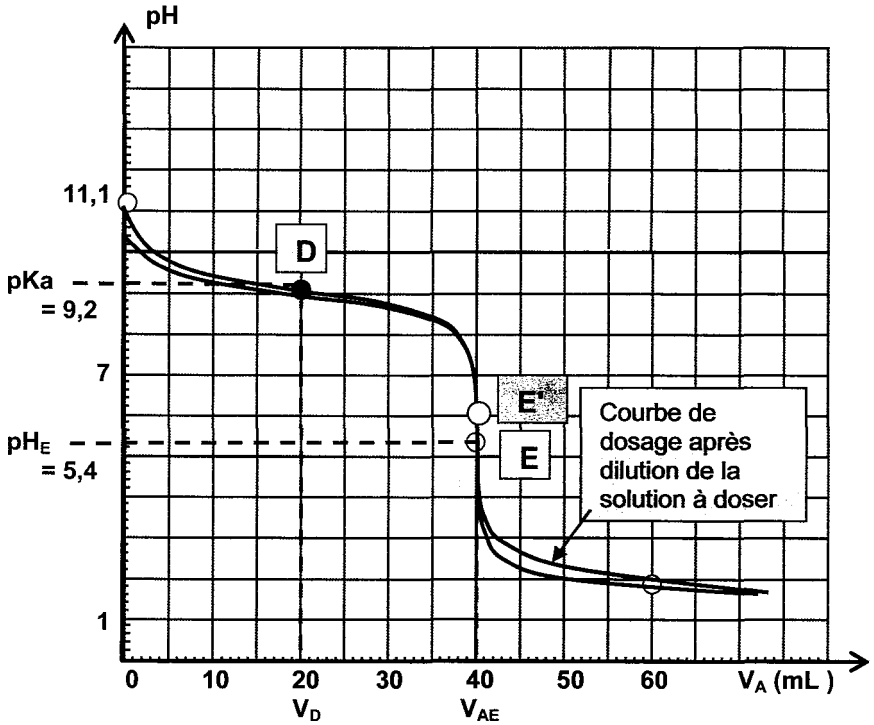
b – Expliquons de manière qualitative comment la courbe de dosage est modifiée, suite à cette dilution :

* le pH initial diminue légèrement , puisque la solution ammoniacale est diluée .

* le pH à la demi-équivalence reste inchangé , puisque : $pH_D = pK_a = Cte$.

* le pH à l'équivalence augmente légèrement , car il s'agit d'une solution d'acide faible plus diluée .

* le pH final reste le même que celui avant la dilution puisque la solution au-delà de l'équivalence est une solution d'acide fort de $\text{pH} = -\log C_A$.
 La nouvelle allure de la courbe de variation : $\text{pH} = f(V_A)$ est représentée sur le graphique ci-dessous .



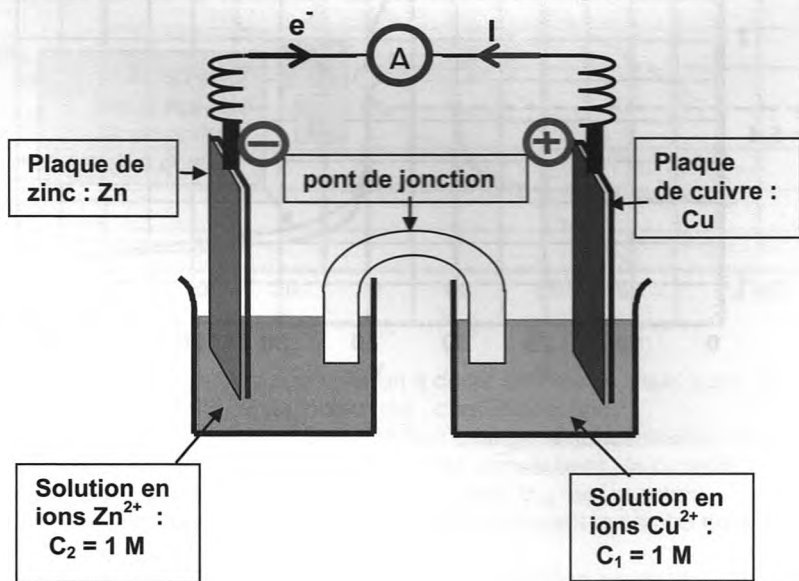
- Ⓡ - Une réaction d'oxydoréduction, appelée couramment réaction rédox, est une réaction au cours de laquelle se produit un transfert d'électrons .
- Un réducteur est une entité chimique qui peut perdre des électrons .
 - Un oxydant est une entité chimique qui peut gagner des électrons .

Ⓡ PILE DANIELL

Elle est préparée à partir des deux couples rédox du zinc Zn^{2+}/Zn et du cuivre Cu^{2+}/Cu .

On plonge une lame de zinc Zn (à gauche) et une lame de cuivre Cu (à droite) dans deux béchers contenant respectivement une solution de sulfate de zinc (II) (1 M) et une solution de sulfate de cuivre (II) (1 M) .

On relie les deux béchers par un pont salin et les deux lames métalliques par un fil conducteur en intercalant un milliampèremètre .



Représentation schématique de la pile DANIELL

- Ⓡ *Représentation symbolique de la pile Daniell :*
- $$\text{Zn} \mid \text{Zn}^{2+} (1\text{M}) \parallel \text{Cu}^{2+} (1\text{M}) \mid \text{Cu}$$

Ⓒ **L'équation chimique associée à la pile envisagée est :**



Ⓒ **Le pont salin** est formé d'une solution assez concentrée d'un sel convenablement choisi . Il permet , d'une part , d'assurer l'électroneutralité de chacune des solutions grâce au déplacement des ions du pont salin d'un compartiment à un autre, et d'autre part , d'assurer la continuité du circuit de la pile .

Ⓒ On définit la force électromotrice E de la pile par : $E = V_{b,D} - V_{b,G}$.

Expression mathématique de la f.é.m. : **loi de NERNST :**

$$E = E^{\circ} - 0,03 \log \left[\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right]$$

E° est nommée f.é.m. normale de la pile ; sa valeur est égale à celle

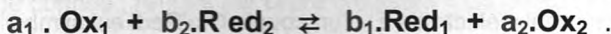
de la f.é.m. de la pile quand $\Pi = \left[\frac{\text{Zn}^{2+}}{\text{Cu}^{2+}} \right] = 1$.

Ⓒ **Relation entre la constante d'équilibre K et la f.é.m. normale E° .**

A l'équilibre dynamique , la f.é.m. E est nulle ($E = 0$) et $\Pi = K$.

On en déduit : $0 = E^{\circ} - 0,03 \log K$, D'où : $K = 10^{\frac{E^{\circ}}{0,03}}$.

En exploitant la relation entre E° et K , il est possible de comparer la force relative des couples rédox mis en jeu dans la réaction d'équation :



Si on a :

* $E^{\circ} > 0$ (équivalent à $K > 1$) , alors Ox_1 est un oxydant plus fort que Ox_2 ; Red_2 est un réducteur plus fort que Red_1 .

* $E^{\circ} < 0$ (équivalent à $K < 1$) , alors Ox_1 est un oxydant plus faible que Ox_2 ; Red_2 est un réducteur plus faible que Red_1 .

Ⓒ **Couple de référence pour les couples rédox**

Comme les couples rédox sont nombreux , il est plus commode de comparer chaque couple d'oxydoréduction à un même couple de référence et de construire une échelle de comparaison par rapport à celui-ci .

On choisit $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{g})$ comme couple de référence .

® Demi-pile normale à hydrogène (E.N.H.)

Au couple rédox de référence $H^+/H_2(g)$ correspond une demi-pile à hydrogène qu'on appelle couramment «électrode à hydrogène».

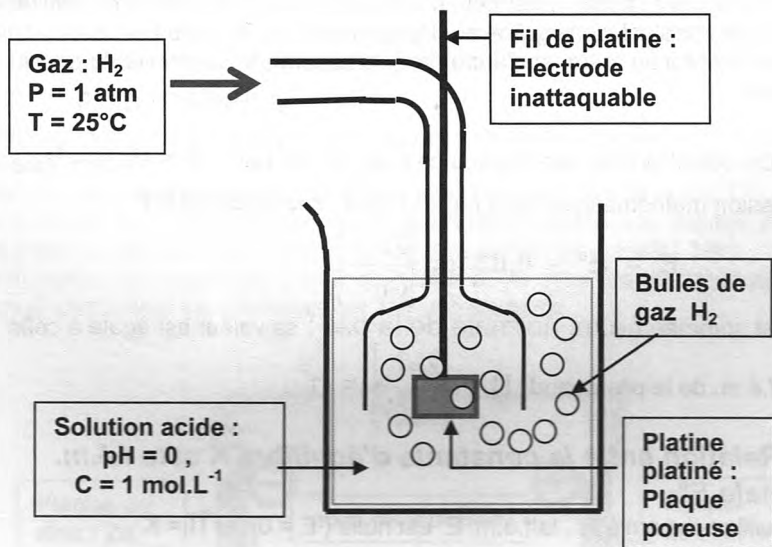


schéma de la demi-pile normale à hydrogène .

® Potentiel normal d'électrode d'un couple rédox .

Le potentiel normal d'électrode E_i d'un couple Oxi/Redi est symbolisé par $E(Oxi/Redi)$ ou E_i est par définition la f.é.m. de la pile formée par l'électrode normale à hydrogène (E.N.H) placée à gauche et le couple Oxi/Redi placé à droite quand la fonction Π est égale à 1 .

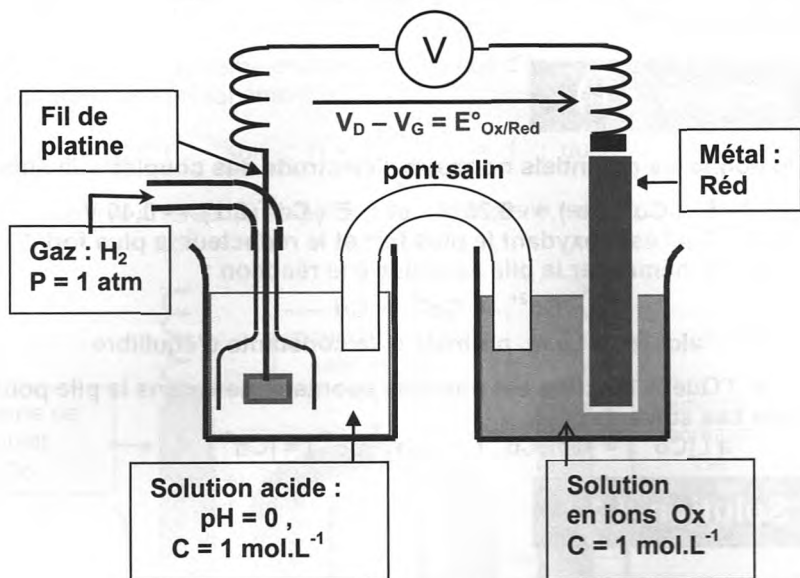
$$\text{Soit : } E = V_{b,D} - V_{b,G} = V_{b,D} - V_{b,ENH}$$

$$\text{c-à-d : } E = E^\circ - 0,03 \log \Pi \quad (\Pi = 1) ,$$

$$\text{d'où : } E = E^\circ .$$

$$\text{Remarque : } E^\circ(H^+/H_2) = V_{b,D} - V_{b,ENH} = V_{b,ENH} - V_{b,ENH} ;$$

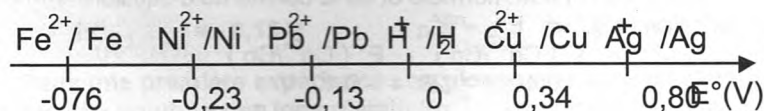
$$\text{soit : } E^\circ(H^+/H_2) = 0 .$$



Pile correspondant à la définition du potentiel normal d'électrode du couple rédox Oxi/Redi

® Classification électrochimique des couples d'oxydoréduction .

On place dans un tableau les valeurs de tous les potentiels normaux d'électrode connus , rangés par ordre croissant (ou décroissant) .



De gauche à droite sur cet axe :

- * les oxydants sont de plus en plus forts ;
- * les réducteurs sont de plus en plus faibles .

® Règle générale à retenir

Il existe deux méthodes équivalentes pour prévoir quelle réaction peut se produire spontanément quand deux couples rédox sont mis en présence , dans des conditions données .

Première méthode : On compare la valeur de Π à celle de K .

Deuxième méthode : On utilise le signe de la f.é.m. initiale de la pile correspondante .

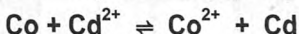
Activité (1)

On donne les potentiels normaux d'électrode des couples suivants :

$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V} .$$

1° / Quel est l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort ?

2° / Schématiser la pile associée à la réaction :



3° / Calculer la f.é.m. normale et la constante d'équilibre .

4° / Quelle réaction est possible spontanément dans la pile pour les deux cas suivants :

$$\text{a) } [\text{Co}^{2+}] = 10^{-4} \cdot [\text{Cd}^{2+}] ; \quad \text{b) } [\text{Co}^{2+}] = [\text{Cd}^{2+}] .$$

Solution (1)

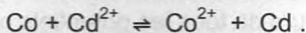
D'après les potentiels normaux d'électrode des couples suivants :

$$E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) = -0,28 \text{ V} \quad \text{et} \quad E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) = -0,40 \text{ V} .$$

On constate que : $E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) > E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd})$

1° / L'oxydant le plus fort est celui du couple qui a le potentiel normal d'électrode le plus élevé ; donc Co^{2+} est un oxydant plus fort que Cd^{2+} .
Le réducteur le plus fort est celui du couple qui a le potentiel normal d'électrode le moins élevé ; donc Cd est un réducteur plus fort que Co .

2° / Schéma de la pile associée à la réaction :



(voir figure ci-dessous)

3° / Calcul de la f.é.m. normale et de la constante d'équilibre .

Par définition : $E^\circ = E^\circ_{\text{D}} - E^\circ_{\text{G}}$,

$$\text{soit : } E^\circ = E^\circ(\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}) - E^\circ(\text{Co}^{2+}/\text{Co}) ,$$

$$\text{d'où : } E^\circ = -0,40 + 0,28 = -0,12 \text{ V} .$$

Puis , la constante d'équilibre est : $K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}} = 10^{-4}$.

4° / Réaction possible spontanément .

La fonction Π des concentrations relative à l'équation de la réaction

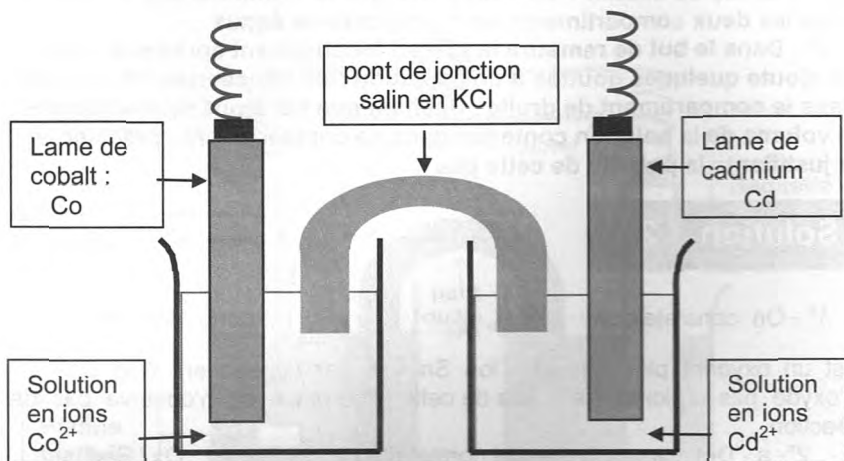
$$\text{associée s'écrit : } \Pi = \frac{[\text{Co}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$a / [Co^{2+}] = 10^{-4} \cdot [Cd^{2+}] ; \text{ soit : } \Pi = \frac{[Co^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = 10^{-4} ;$$

donc $\Pi = K$: le système chimique est en état d'équilibre ; aucune réaction n'évolue spontanément .

$$b / [Co^{2+}] = [Cd^{2+}] , \text{ soit : } \Pi = \frac{[Co^{2+}]}{[Cd^{2+}]} = 1 ; \text{ donc } \Pi > K :$$

c'est la réaction inverse qui se produit spontanément , son équation est :
 $Co^{2+} + Cd \rightarrow Co + Cd^{2+}$.



Activité (2)

On donne les potentiels normaux des couples rédox suivants :

$$E^{\circ}_{(Pb^{2+}/Pb)} = -0,13 \text{ V} ; \quad E^{\circ}_{(Sn^{2+}/Sn)} = -0,14 \text{ V}$$

1° - Dans une première expérience , on plonge une lame de plomb (Pb) dans une solution des ions d'étain Sn^{2+} . Observe-t-on une réaction d'oxydo-réduction spontanée ? Justifier la réponse .

2° - a - Définir le potentiel normal d'un couple rédox Ox / Red .

b - Faire le schéma du montage expérimental permettant sa mesure dans le cas du couple Sn^{2+}/Sn en précisant les indications nécessaires .

3° - On réalise à présent la pile électrochimique normale constituée par les deux couples rédox Sn^{2+}/Sn et Pb^{2+}/Pb .

La mesure de la f.é.m. normale de cette pile donne $E^{\circ} = -0,01 \text{ V}$.

a - Montrer que le couple rédox d'étain Sn^{2+}/Sn constitue la demi-pile placée à droite .

Donner alors la représentation symbolique de cette pile .

b - Ecrire l'équation chimique associée à cette pile et calculer la constante d'équilibre K relative à cette équation .

c - Ecrire l'équation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant .

4° - Déterminer les concentrations en ions Sn^{2+} et Pb^{2+} lorsque la pile cesse de débiter . On supposera que les volumes des solutions dans les deux compartiments sont constants et égaux .

5° - Dans le but de remettre la pile en fonctionnement après être utilisée , on ajoute quelques gouttes d'une solution très concentrée en ions Sn^{2+} dans le compartiment de droite . Sachant que cet ajout ne modifie pas le volume de la solution contenue dans ce compartiment , préciser en le justifiant , la polarité de cette pile .

Solution (2)

1° - On constate que : $E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})} > E^{\circ}_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})}$, donc l'ion Pb^{2+} est un oxydant plus fort que l'ion Sn^{2+} et par conséquent l'ion Sn^{2+} n'oxyde pas le plomb Pb : lors de cette expérience on n'observe pas de réaction .

2° - a - Définition du potentiel normal d'un couple rédox Ox/Red .
Le potentiel normal d'un couple rédox Ox/Red symbolisé par $E^{\circ}_{(\text{Ox}/\text{Red})}$ est égal à la valeur de la f.é.m. normale de la pile constitué par l'électrode normale à hydrogène (E.N.H.) placé à gauche et le couple Ox/Red placé à droite de cette pile .

b - Schéma du montage expérimental permettant la mesure du potentiel normal du couple Sn^{2+}/Sn (voir schéma ci-dessous) .

3° - On réalise à présent la pile électrochimique normale constituée par les deux couples rédox Sn^{2+}/Sn et Pb^{2+}/Pb .

La mesure de la f.é.m. normale de cette pile donne $E^{\circ} = -0,01 \text{ V}$.

a - Par définition la f.é.m. normale d'une pile est $E^{\circ} = V_D - V_G$;

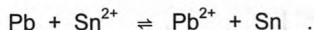
comme $E^{\circ} = -0,01 \text{ V} = E^{\circ}_{(\text{Sn}^{2+}/\text{Sn})} - E^{\circ}_{(\text{Pb}^{2+}/\text{Pb})}$, alors le couple

rédox d'étain Sn^{2+}/Sn constitue la demi-pile placée à droite .

La représentation symbolique de cette pile est :



b - L'équation chimique associée à cette pile s'écrit :

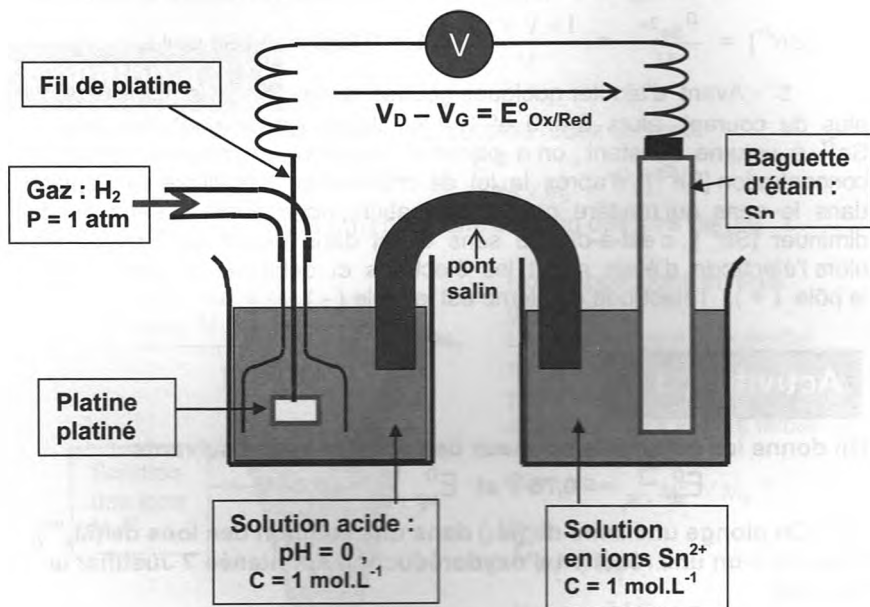
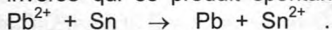


La constante d'équilibre K relative à cette réaction est :

$$K = 10^{\frac{E^\circ}{0,03}} = 10^{\frac{-0,01}{0,03}} = 0,464 .$$

c - E quation de la réaction qui se produit spontanément lorsque la pile débite un courant .

Comme la f.é.m. initiale de cette pile est égale à sa f.é.m. normale $E^\circ = -0,01 \text{ V}$, de valeur négative (ce qui signifie que $\Pi > K$), alors c'est la réaction inverse qui se produit spontanément :



4° - Déterminons les concentrations en ions Sn^{2+} et Pb^{2+} lorsque la pile cesse de débiter .

	$\text{Pb} + \text{Sn}^{2+} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + \text{Sn}$
$t = 0$	$1 \text{ mol.L}^{-1} \times V \quad 1 \text{ mol.L}^{-1} \times V$
$t = \text{téq}$	$1 \times V + x \quad 1 \times V - x$

A l'équilibre : $K = \frac{[\text{Pb}^{2+}]_{\text{éq}}}{[\text{Sn}^{2+}]_{\text{éq}}}$; soit : $K = \frac{1 \times V - x}{1 \times V + x}$;

Il vient donc : $x = 1 \times V \frac{1 - K}{1 + K} = 1 \times V \frac{1 - 0,464}{1 + 0,464}$;

soit : $x = 0,366 V \text{ mol}$.

A l'équilibre chimique , on a donc :

$$[\text{Pb}^{2+}] = \frac{n_{\text{Pb}^{2+}}}{V} = \frac{1 \times V - x}{V} = 1 - 0,366 = 0,634 \text{ mol.L}^{-1} ;$$

$$[\text{Sn}^{2+}] = \frac{n_{\text{Sn}^{2+}}}{V} = \frac{1 \times V + x}{V} = 1 + 0,366 = 1,366 \text{ mol.L}^{-1} .$$

5° - Avant d'ajouter quelques gouttes d'ions Sn^{2+} , la pile ne débite plus du courant , alors $E = 0$ et $\Pi = K$. Juste après l'ajout des ions Sn^{2+} à volume constant , on a perturbé l'équilibre en augmentant la concentration $[\text{Sn}^{2+}]$, d'après la loi de modération , l'équilibre se déplace dans le sens qui modère cette perturbation ; donc dans le sens qui fait diminuer $[\text{Sn}^{2+}]$, c'est-à-dire le sens direct dans lequel Sn^{2+} oxyde Pb : alors l'électrode d'étain reçoit les électrons et débite le courant , c'est le pôle (+) ; l'électrode de plomb est le pôle (-) .

Activité (3)

On donne les potentiels normaux des couples rédox suivants :

$$E_{M_1^{n+} / M_1}^0 = - 0,76 \text{ V} \text{ et } E_{M_2^{n+} / M_2}^0 = - 0,44 \text{ V} .$$

1° / On plonge une lame de (M_1) dans une solution des ions de (M_2^{n+}) . Observe-t-on une réaction d'oxydoréduction spontanée ? Justifier la réponse.

2° / a- Définir le potentiel normal d'un couple rédox (ox/réd).

b- Faire le schéma du montage expérimental permettant sa mesure dans le cas du couple M_1^{n+} / M_1 en précisant les indications nécessaires.

3° / On considère la pile symbolisée par : $M_1 \mid M_1^{n+} (C_1) \parallel M_2^{n+} (C_2) \mid M_2$. La mesure de la f.é.m. initiale de cette pile donne $E = 0,35 \text{ V}$.

a- Ecrire l'équation chimique associée à cette pile.

b- Faire le schéma de la pile et préciser le sens de circulation du courant dans le circuit extérieur quand la pile débite du courant.

c- En déduire l'équation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite du courant.

d- Sachant que $\frac{C_2}{C_1} = 10$, déduire la valeur de n.

4°/ On laisse débiter la pile pendant une durée Δt .

On constate que la f.é.m de la pile a diminué de 0,06 V et que la masse m_2 de l'électrode de (M_2) a varié de $m = 0,252$ g.

a- Dire, en le justifiant, si la masse de (M_2) a subi une diminution ou une augmentation.

b- Sachant que les volumes des solutions des deux compartiments sont égaux : $V_1 = V_2 = 50$ mL. Calculer C_1 et C_2 .

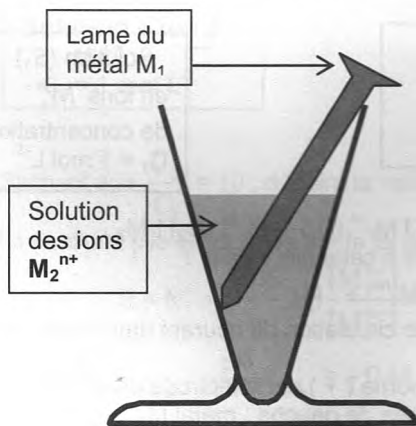
On donne la masse molaire du métal M_2 égale à 56 g.mol^{-1} .

Solution (3)

On donne les potentiels normaux des couples rédox suivants :

$$E_{M_1^{n+} / M_1}^0 = -0,76 \text{ V} \text{ et } E_{M_2^{n+} / M_2}^0 = -0,44 \text{ V}.$$

1° / On plonge une lame de (M_1) dans une solution des ions de (M_2^{n+}).



Nous appliquons la règle générale :

Le couple ayant le potentiel normal rédox le plus élevé possède l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus faible .

Comme : $E_{M_2^{n+} / M_2}^0 >$

$E_{M_1^{n+} / M_1}^0$,

Alors : M_2^{n+} est un oxydant plus fort que M_1^{n+} et par conséquent M_2^{n+} oxyde M_1 et

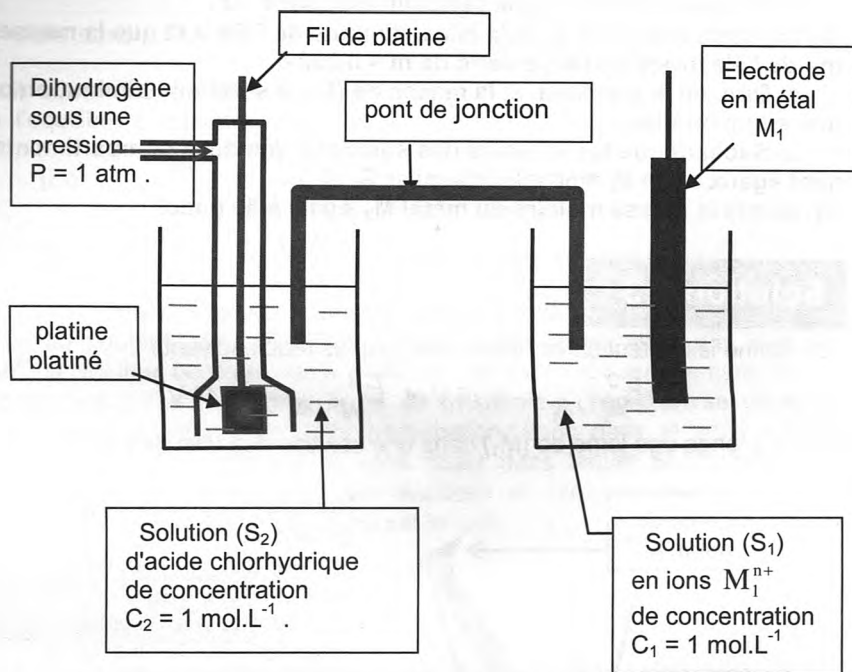
on observe une réaction d'oxydoréduction spontanée d'équation :



2° / a- Définition du potentiel normal rédox d'un couple (ox/réd).

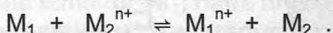
Le potentiel normal d'un couple est la f.é.m. normale de la pile constituée de ce couple placé dans la demi-pile de droite et du couple de référence H^+/H_2 placé dans la demi-pile de gauche .

b- Schéma du montage expérimental permettant la mesure du potentiel normal du couple : M_1^{n+} / M_1 .



3°/ La pile est symbolisée par : $M_1 | M_1^{n+} (C_1) || M_2^{n+} (C_2) | M_2$.

a - L'équation chimique associée à cette pile s'écrit :



b - Schéma de la pile et sens de circulation du courant dans le circuit extérieur. (voir figure ci-dessous).

Comme $E = V_D - V_G > 0$, alors la borne (+) est l'électrode de droite : métal M₂ et la borne (-) est l'électrode de gauche : métal M₁.

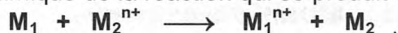
Dans le circuit extérieur, le courant circule de M₂ vers M₁.

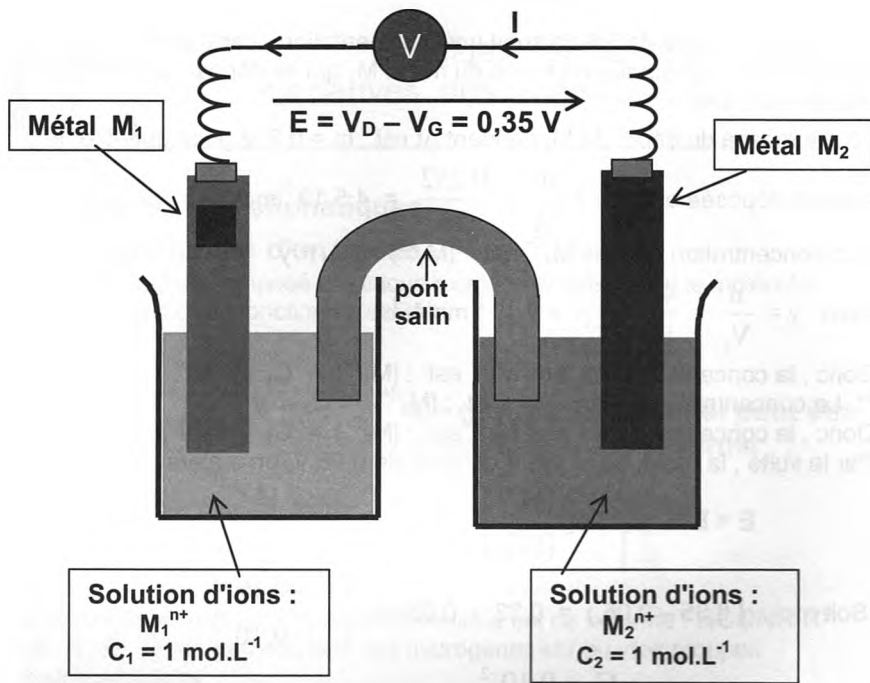
c- Equation de la réaction spontanée qui se produit quand la pile débite.

- Au niveau de la borne (+) : il se produit une réduction (car il y a gain d'électrons) : $M_2^{n+} + ne^- \longrightarrow M_2$.

- Au niveau de la borne (-) : il se produit une oxydation (car il y a perte d'électrons) : $M_1 \longrightarrow M_1^{n+} + ne^-$.

L'équation chimique de la réaction qui se produit spontanément s'écrit :





d- Sachant que $\frac{C_2}{C_1} = 10$, déduire la valeur de n .

La f.é.m. d'une pile est donnée par la loi de NERNST :

$$E = E^\circ - \frac{0,06}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

$$\text{Or, } E^\circ = E_{M_2^{n+}/M_2}^\circ - E_{M_1^{n+}/M_1}^\circ = -0,44 + 0,76 \text{ V} = +0,32 \text{ V}$$

$$\text{Il s'ensuit que : } 0,35 = 0,32 - \frac{0,06}{n} \log \frac{C_1}{C_2}, \text{ soit : } 0,03 = -\frac{0,06}{n} \log 10^{-1},$$

$$\text{Alors : } \frac{0,06}{n} = 0,03 ; \text{ d'où : } n = 2$$

4/ a- La masse de (M_2) a subit une augmentation , car d'après l'équation de la réaction spontanée on forme du métal M_2 qui se dépose sur la lame métallique de M_2 .

b- La masse du dépôt de M_2 pendant Δt est : $m = 0,252 \text{ g}$, la quantité de

$$\text{matière déposée est : } n = \frac{m}{M} = \frac{0,252}{56} = 4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol .}$$

* La concentration en ions M_1^{2+} est : $[M_1^{2+}] = C_1 + y$

$$\text{avec } y = \frac{n}{V_1} = \frac{4,5 \cdot 10^{-3}}{50 \cdot 10^{-3}} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} .$$

Donc , la concentration en ions M_1^{2+} est : $[M_1^{2+}] = C_1 + 9 \cdot 10^{-2}$.

** La concentration en ions M_2^{2+} est : $[M_2^{2+}] = C_2 - y$

Donc , la concentration en ions M_2^{2+} est : $[M_2^{2+}] = C_2 - 9 \cdot 10^{-2}$.

Par la suite , la f.é.m. de la pile a diminué de $0,06 \text{ V}$, on a alors :

$$E = E^\circ - 0,03 \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]} ,$$

$$\text{Soit : } (0,35 - 0,06) = 0,32 - 0,03 \log \frac{C_1 + 9 \cdot 10^{-2}}{C_2 - 9 \cdot 10^{-2}} ,$$

$$\text{Ce qui donne : } \log \frac{C_1 + 9 \cdot 10^{-2}}{C_2 - 9 \cdot 10^{-2}} = 1 \text{ et sachant que } \frac{C_2}{C_1} = 10 ,$$

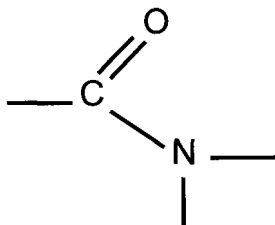
$$\text{alors : } \frac{C_1 + 9 \cdot 10^{-2}}{C_2 - 9 \cdot 10^{-2}} = 10 \text{ et } C_2 = 10 C_1 .$$

$$\text{On déduit : } C_1 + 9 \cdot 10^{-2} = 10 (10 C_1 - 9 \cdot 10^{-2})$$

$$\Rightarrow C_1 = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C_2 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} .$$

A - Les amides aliphatiques**® Présentation d'un amide**

Un amide est un composé organique oxygéné et azoté dont la molécule renferme le groupe fonctionnel azoté :



Ce groupe fonctionnel peut être aussi écrit sous la forme :



La formule générale d'un amide aliphatique est de la forme : **RCOⁿR'^mR''** où R, R' et R'' peuvent être des hydrogènes et / ou des groupes hydrocarbonés .

- Si l'un des groupes R' ou R'' est un atome d'hydrogène , alors l'amide est **monosubstitué** appelé aussi **amide N substitué** .

- Si les deux groupes R' et R'' sont des groupes hydrocarbonés , alors l'aide est dit **disubstitué** ou **amide N,N substitué** .

La formule brute générale d'un amide est : **C_nH_{2n+1}ON** .

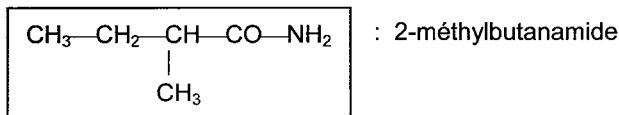
® - Nomenclature des amides aliphatiques .**1°/ Amides N-non substitués :**

Le nom de l'amide dérive du nom de l'alcane ayant le même nombre d'atomes de carbone sur la chaîne principale ; il s'obtient en remplaçant la terminaison "e" de l'alcane par le suffixe "amide".

Pour déterminer le nom exact , on convient :

- de choisir comme chaîne carbonée principale la chaîne linéaire la plus longue comportant le groupe fonctionnel amide ;
- de la numéroter en commençant par le carbone du groupe fonctionnel ;
- d'indiquer , s'il y a lieu , la nature et la position des groupements alkyles greffés sur la chaîne principale .

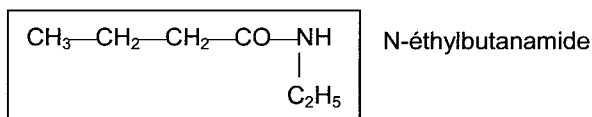
Exemples : CH₃-CO-NH₂ : éthanamide ;



2°/ Amides N- substitués :

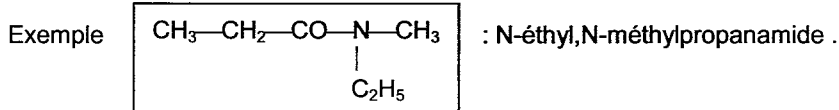
Lorsqu'un amide est monosubstitué sur l'atome d'azote , son nom est obtenu en faisant précéder le nom de l'amide non substitué par celui du groupement alkyle précédé du préfixe N et suivi d'un tiret (N -) .

Exemples : CH₃—CO—NH—CH₃ : N-méthyléthanamide



3°/ Amides N,N- disubstitués :

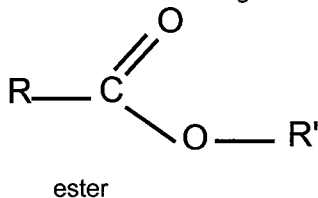
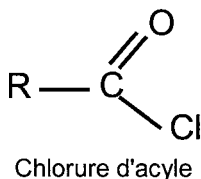
Lorsqu'un amide est disubstitué sur l'atome d'azote , par deux groupements alkyles , le nom de l'amide est obtenu en faisant précéder le nom de l'amide non substitué par ceux des substituants précédés du préfixe N – cités dans l'ordre alphabétique .

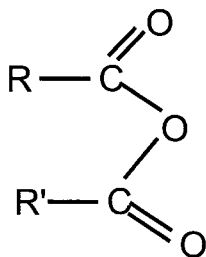


B - Passage entre les dérivés des acides carboxyliques

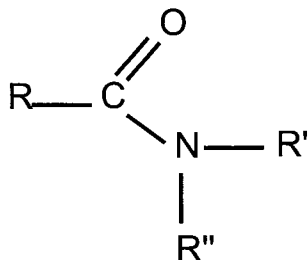
Un dérivé d'acide carboxylique R—COOH une fonction de formule générale R—COX qui peut générer l'acide par hydrolyse .

Les dérivés des acides carboxyliques sont les **chlorures d'acyles** , les **anhydrides d'acides** , les **esters** et les **amides** de formules générales :





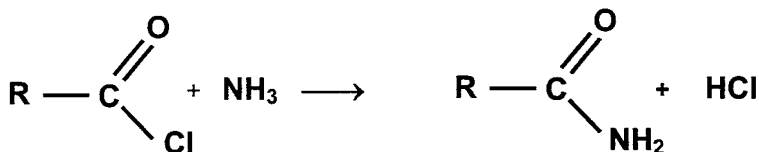
Anhydride d'acide



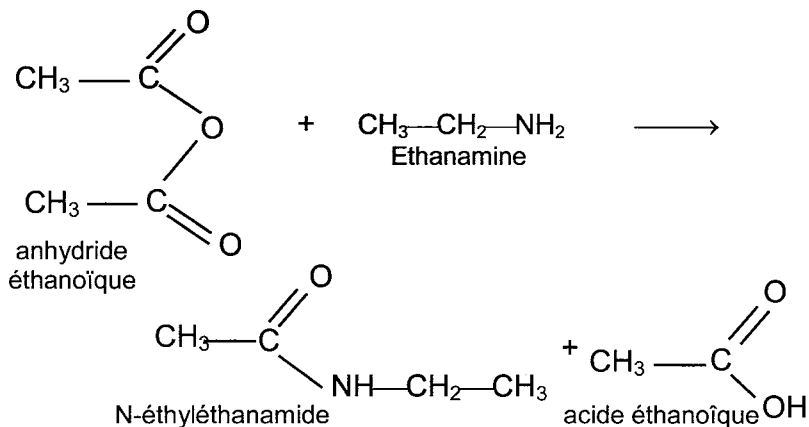
amide

® Réactivité des dérivés d'acide

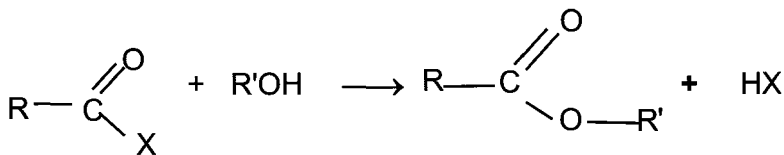
● Les chlorures d'acyles et les anhydrides d'acides réagissent avec l'ammoniac ou une amine pour donner respectivement : un amide non substitué, un amide N-substitué ou un amide N,N-disubstitué.



Exemple : réaction de l'anhydride éthanoïque $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ avec l'éthanamine $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—NH}_2$.

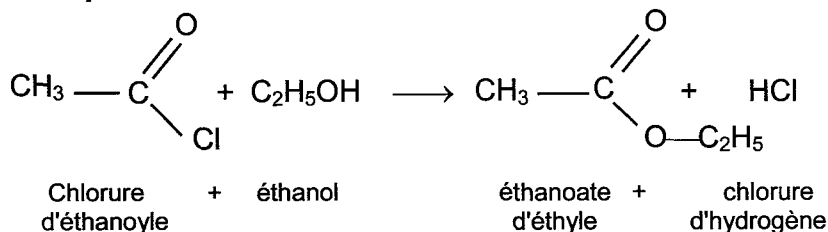


- Les **chlorures d'acyles** et les **anhydrides d'acides** réagissent avec un **alcool** pour donner un **ester** selon une réaction rapide et totale :



Chlorure d'acyle + alcool \longrightarrow ester + chlorure d'hydrogène
ou
Anhydride d'acide \longrightarrow ester + acide carboxylique

Exemple :



Cette réaction rapide et totale, présente l'avantage d'obtenir des esters organiques avec un bon rendement contrairement à la réaction d'estérification d'un acide carboxylique avec un alcool qui est une réaction lente et limitée.

- Les **chlorures d'acyles** réagissent avec l'**acide carboxylique** ou un **carboxylate de sodium** pour donner un **anhydride d'acide**.



- Toutes les réactions de passage entre les dérivées des acides carboxyliques sont des réactions **rapides et totales**.

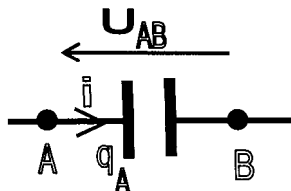
Physique

® Présentation

Un condensateur est constitué par un ensemble de deux armatures (plaques) métalliques séparées par un isolant , appelé le diélectrique , pouvant être le vide . La charge électrique acquise par le condensateur est , à tout instant , proportionnelle à la tension entre ses armatures :

$$q_A = C (V_A - V_B) = C \cdot U_{AB}$$

Le coefficient de proportionnalité : $C = q_A / U_{AB}$, est la capacité du condensateur . Il s'exprime dans le système (SI) , en farad (F) .



® Capacité d'un condensateur plan

La capacité C dépend de la géométrie du condensateur et de la nature du diélectrique utilisé . Ainsi dans le modèle usuel du condensateur plan , on admettra que :

$$\text{Si le diélectrique est le vide , alors : } C = \frac{\epsilon_0 S}{e}$$

S étant la surface des armatures en regard , e est la distance entre ces armatures , ϵ_0 est une constante appelée **permittivité du vide** valant :

$$\epsilon_0 = \frac{1}{36\pi 10^9} \text{ (en } F \cdot m^{-1} \text{) ;}$$

si le diélectrique est constitué d'un milieu matériel , alors :

$$C = \frac{\epsilon S}{e} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_R S}{e}$$

avec : $\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$: permittivité relative du diélectrique par rapport au vide .

© **Conseil** : Le condensateur s'oppose au passage du courant continu , mais laisse circuler les courants variables de telle sorte que :

$i(t) = \frac{dq}{dt}$, q étant la charge de la première armature rencontrée par le sens positif choisi pour l'intensité du courant .

® **L'énergie potentielle électrostatique** emmagasinée dans le condensateur à tout instant est :

$$E_p = \frac{1}{2} q U_{AB} = \frac{1}{2} C \cdot U_{AB}^2 = \frac{q^2}{2C}$$

@ **Astuce**

Avec un générateur (G) débitant un courant continu constant , on aura :

$$I = \frac{q}{t} , \text{ d'où : } q = I \cdot t .$$

Sachant que : $q = C \cdot U_{AB}$, alors on déduit : $C \cdot U_{AB} = I \cdot t$,

$$\text{soit : } U_{AB} = \frac{I}{C} \cdot t$$

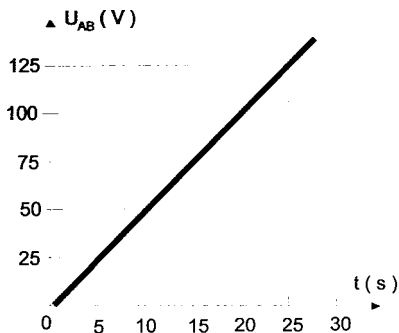
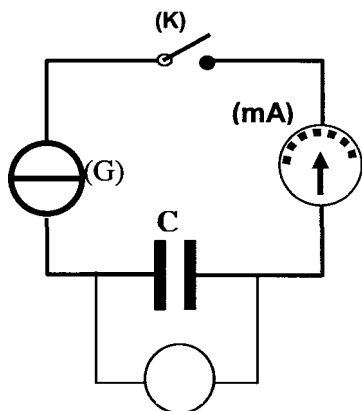
C'est-à-dire que : $U_{AB} = a \cdot t$

Où la constante : $a = \frac{I}{C}$ désigne

la pente de la droite représentant la variation : $U_{AB} = f(t)$

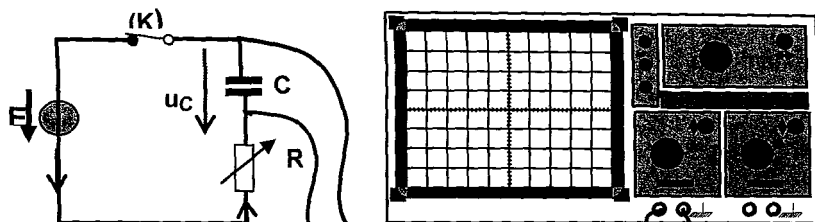
On calcule alors , d'après le graphe, la pente a , puis

on déduit la capacité C du condensateur : $C = \frac{I}{a}$



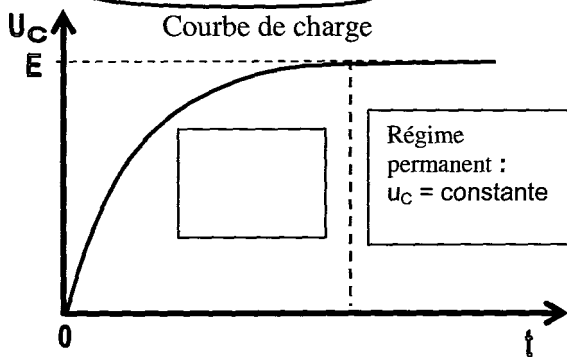
Ⓡ **Réponse d'un dipôle RC soumis à un échelon de tension.**

- On réalise le montage de la figure ci-dessous puis on visualise, à l'aide d'un oscilloscope à mémoire, la tension u_C aux bornes du condensateur.



On obtient la courbe de charge donnée sur la figure ci-dessous.

La charge d'un condensateur à l'aide d'un générateur idéal de tension à travers d'un conducteur ohmique de résistance R n'est pas instantanée : c'est une phase transitoire suivie d'un régime permanent.



Ⓡ **Régime transitoire :** C'est un régime passager durant lequel la grandeur étudiée (q , u_C , i) ne stabilise pas son évolution au cours du temps.

Charge et décharge du condensateur sont deux régimes transitoires au cours desquels le composant laisse passer le courant variable.

Ⓡ **Régime permanent :** C'est un régime consécutif au précédent durant lequel la grandeur évolue de façon identique au cours du temps.

En régime permanent, le condensateur chargé s'oppose au passage du courant continu. On peut donc le modéliser par un interrupteur ouvert.

Ⓡ Equation différentielle régissant l'évolution de u_C en fonction du temps

Avec les conventions indiquées sur le schéma du circuit , appliquons la loi des mailles : $u - u_R - u_C = 0$,

soit : $u_R + u_C = u$,

puisque : $u_R = R.i = R \frac{dq}{dt} = RC \frac{du_C}{dt}$ et $u = E$

il vient alors : $RC \cdot \frac{du_C}{dt} + u_C = E$.

Un dipôle RC soumis à un échelon de tension E répond par une évolution transitoire de la tension u_C aux bornes du condensateur régie par la loi :

$$u_C(t) = E (1 - e^{-t/\tau}) .$$

Ⓡ Constante de temps du dipôle RC

La **constante de temps** du dipôle RC est : $\tau = RC$

Cette constante ne dépend que des paramètres caractéristiques du dipôle qui sont R et C ; donc τ est une caractéristique du dipôle **RC** . En plus , la valeur de τ nous renseigne sur la date d'établissement du régime permanent qui est la date de fin de la phase de charge et qui est pratiquement égale à $\Delta t = 5\tau$.

@ Détermination graphique de τ

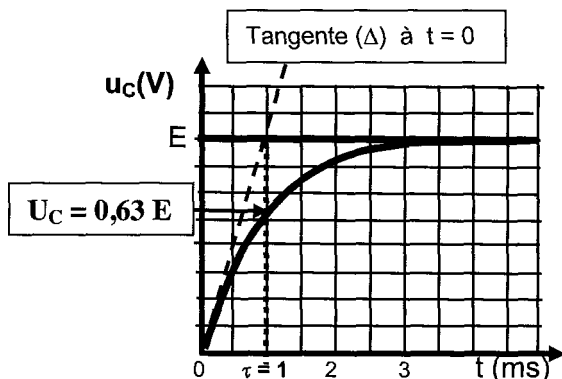
Graphiquement ,
la valeur de τ est
l'abscisse du point
intersection entre
la courbe $u = E$
et la tangente (Δ)
à la courbe $u_C(t)$
à l'origine des temps
 $t = 0$.

A $t = 5\tau$,

$$u_C(5\tau) = E (1 - e^{-5}) \\ = 0,99 E \approx E .$$

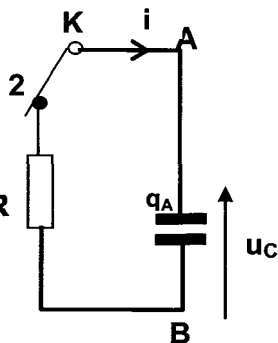
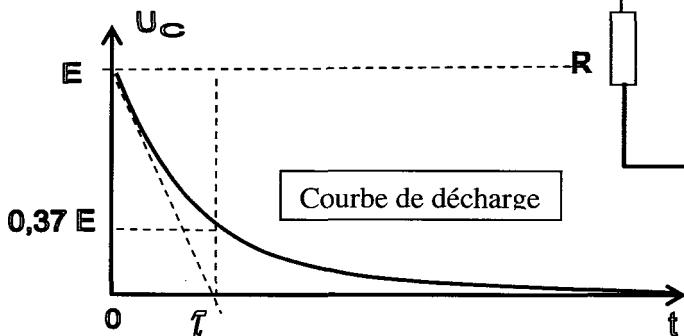
On peut conclure que la
durée de la phase de

charge ou du régime transitoire est pratiquement égale à 5τ .



® Décharge d'un condensateur à travers un résistor

• Quand un dipôle RC chargé est fermé sur lui-même, la tension u_C aux bornes du condensateur, initialement égale à E , évolue au cours du temps pendant la décharge selon la loi : $u_C(t) = E \cdot e^{-t/\tau}$



On a : $i = \frac{dq_A}{dt}$, soit : $i(t) = C \cdot \frac{du_C}{dt}$

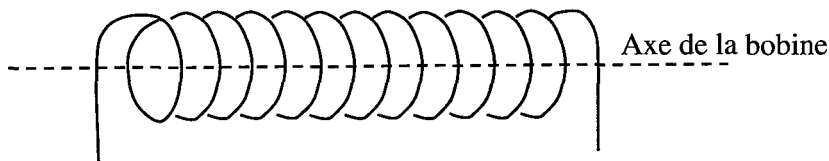
C'est-à-dire : $i(t) = -CE \frac{1}{\tau} e^{-t/\tau}$, enfin : $i(t) = -\frac{E}{R} e^{-t/\tau}$.

A la date initiale $t = 0$: $i_0 = -\frac{E}{R}$.

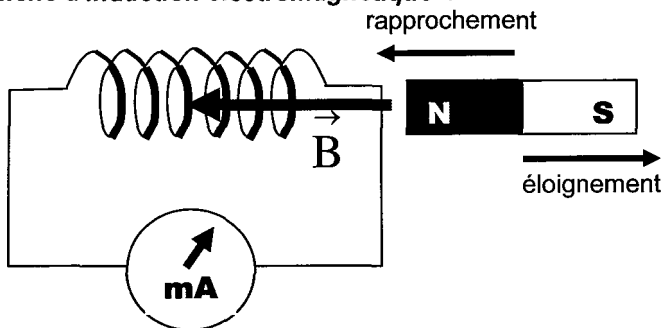
On peut conclure que le courant électrique va circuler dans le sens contraire de celui choisi arbitrairement comme sens positif. On l'appelle également **courant de décharge**.

® Bobine et phénomène d'induction électromagnétique

Une bobine est un dipôle électrocinétique constitué généralement par un enroulement cylindrique dans le même sens , de fil conducteur recouvert d'une gaine isolante .



Toute **variation de champ magnétique** à proximité d'une bobine en circuit fermé produit un courant électrique appelé courant induit : c'est le **phénomène d'induction électromagnétique** .



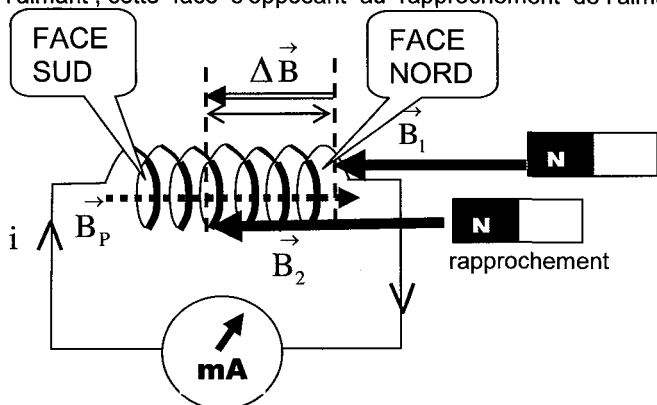
® Loi de Lenz

Le courant induit a un sens tel qu'il s'oppose par ses effets (force magnétique , champ magnétique) aux causes qui lui donnent naissance .

Lorsqu'on approche l'aimant , la valeur du champ magnétique \vec{B} , créée par l'aimant , augmente à travers les spires de la bobine et par conséquent le sens du courant induit i dans la bobine est tel que :

- il crée un champ magnétique propre \vec{B}_p qui s'oppose à cette augmentation ;

- il crée une face nord (face dans laquelle le courant y circule dans le sens contraire de celui des aiguilles d'une montre) en regard du pôle nord de l'aimant , cette face s'opposant au rapprochement de l'aimant .



Ⓡ *Induit et inducteur*

Dans l'expérience précédente , l'aimant en mouvement a induit un courant dans la bobine , l'aimant est appelé l'inducteur , la bobine est appelée l'induit et le courant est appelé courant induit .

Ⓡ *Notion de f.é.m. induite*

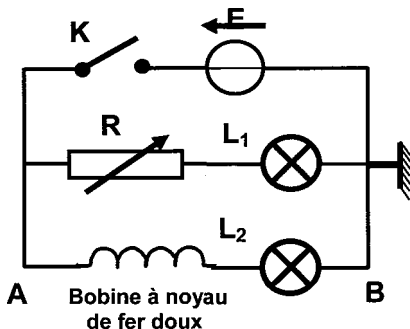
Tout courant induit est dû à une *force électromotrice (f.é.m.) délocalisée* appelée f.é.m. induite ou f.é.m. d'induction électromagnétique .

■ En circuit ouvert , une tension induite apparaît entre les bornes de la bobine .

■ La f.e.m. induite , et par conséquent le courant induit , n'existent que pendant la variation du champ magnétique . Leurs valeurs sont d'autant plus importantes que cette variation est rapide .

Ⓡ *Phénomène d'auto-induction*

Le phénomène d'auto-induction traduit *l'opposition que manifeste* une bobine à toute *variation de courant* qui la traverse . C'est pourquoi dans cette expérience la lampe L_2 s'allume après un certain retard par rapport à L_1 : la bobine crée un courant auto-induit qui tend à s'opposer à la variation (croissance) du courant principal débité par le générateur , de façon que le courant global , dans la



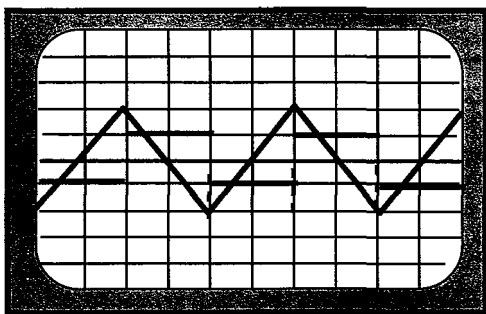
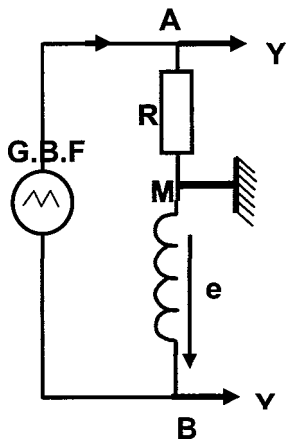
branche de la bobine , est presque nul pendant une courte durée .

Une bobine de bornes A et B , orientée de A vers B , traversée par un courant variable $i(t)$, est le siège d'une f.e.m. d'auto-induction :

$$e = -L \frac{di}{dt} \quad (\text{loi de Faraday}) .$$

Le coefficient L (positif) est caractéristique de la bobine , il ne dépend que de la géométrie du circuit : c'est **l'inductance** de la bobine , exprimée en Henry (H)

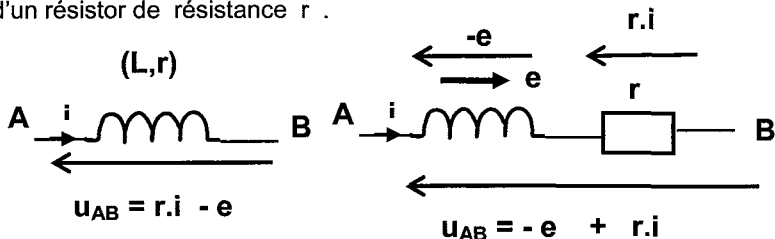
L'inductance d'une bobine est une grandeur caractéristique qui traduit son **aptitude à modérer** les variations de tout courant électrique qui la traverse .



Ⓜ Tension aux bornes d'une bobine : loi d'Ohm

Du point de vue électrique , une telle bobine est équivalente à l'association en série :

- d'un générateur de tension de f.e.m. $e = -L \cdot \frac{di}{dt}$ (flèche orientée de A vers B) ;
- d'un résistor de résistance r .



$$u_{AB} = r \cdot i - e, \text{ ou encore } u_{AB} = r i + L \cdot \frac{di}{dt} ;$$

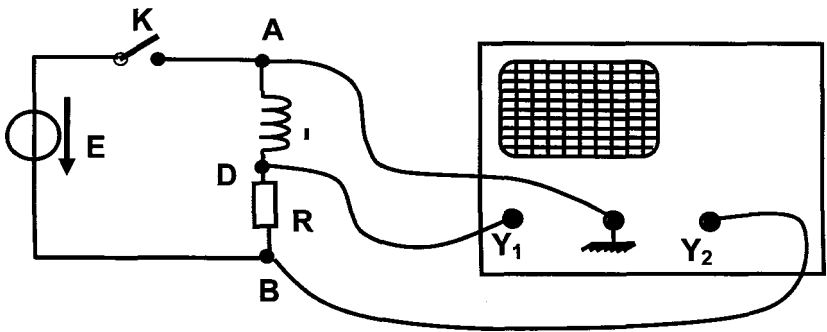
c'est la loi d'Ohm aux bornes d'une bobine résistive .

Ⓜ **L'énergie magnétique** emmagasinée dans une bobine parcourue

par un courant d'intensité i s'exprime par : $E_m = \frac{1}{2} L i^2$.

Etant liée à l'intensité du courant , l'énergie magnétique stockée par une bobine est transférée à l'extérieur du circuit avec la rupture du courant .

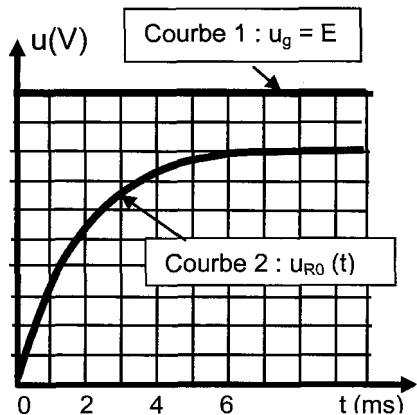
Ⓜ **Le dipôle RL .**



On se propose d'étudier le circuit électrique représenté sur la figure ci-dessus et qui comprend un générateur délivrant une tension continue en échelon de force électromotrice E ,

un conducteur ohmique de résistance R_0 , une bobine d'inductance L et de résistance interne r et un interrupteur K initialement ouvert. On utilise un oscilloscope à mémoire pour visualiser les tensions .

A la fermeture de l'interrupteur , on visualise , sur un même écran , la tension aux bornes du générateur et celle aux bornes du conducteur ohmique .



On obtient l'oscillogramme représenté sur la figure ci-contre .

Ⓐ On utilise un oscilloscope à mémoire pour conserver l'allure de la courbe représentant $u_{R_0}(t)$ sur l'écran , car , cette courbe représente un régime transitoire variable de très courte durée suivi d'un régime permanent de longue durée , pendant lequel $u_{R_0}(t)$ est constante .

Si ce type d'oscilloscope n'est pas disponible au laboratoire on doit alors utiliser avec un oscilloscope ordinaire un générateur délivrant une tension en créneaux , ce pendant , l'allure de la courbe apparaît et disparaît plusieurs fois en une seconde ce qui semble alors à l'œil qu'elle persiste toujours sur l'écran d'observation .

La courbe (1) représente la tension aux bornes du générateur car celle-ci est constante , et la courbe (2) représente alors $u_{R_0}(t)$.

La courbe (2) permet de connaître la variation de l'intensité $i(t)$ du courant dans le circuit car $i(t)$ et $u_{R_0}(t)$ sont deux grandeurs liées linéairement par la relation : $u_{R_0}(t) = R_0.i(t)$.

L'intensité $i(t)$ du courant ne peut augmenter que progressivement à cause de **la bobine qui manifeste une opposition à sa variation** , c'est-à-dire un **phénomène d'auto-induction** qui apparaît dans la bobine et qui traduit l'apparition d'un courant d'intensité i' décroissante au cours du temps et qui s'oppose au courant principal débité par le générateur en l'absence de la bobine .

Ⓑ Equation différentielle régissant les variations au cours du temps de l'intensité $i(t)$ du courant dans le circuit .

Appliquons la loi des mailles :

$$U_{CD} + u_{BC} - E = 0 ; \text{ soit :}$$

$$R_0.i + L \frac{di}{dt} + r.i = E ;$$

par suite , on pose :

$$R = R_0 + r \text{ et } \tau = \frac{L}{R} ,$$

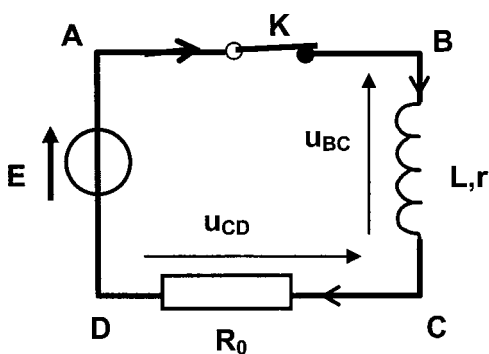
on obtient :

$$\frac{di}{dt} + \frac{1}{\tau}.i = \frac{E}{L} .$$

τ est la constante de temps ,

elle s'exprime en seconde

(s) dans le système international (SI) des unités .



La solution de l'équation différentielle est de la forme :

$$i(t) = \frac{E}{R} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) , \text{ ou bien : si on pose } u = R_0 \cdot i ;$$

ce qui signifie : $i = \frac{u}{R_0}$; alors l'équation différentielle précédente devient

$$\frac{du}{dt} + \frac{1}{\tau} u = \frac{R_0 E}{L}$$

La solution de cette équation différentielle est de la forme :

$$u(t) = \frac{R_0}{R} E \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) .$$

Ⓐ L'équation différentielle en $i(t)$ est valable à tout instant .

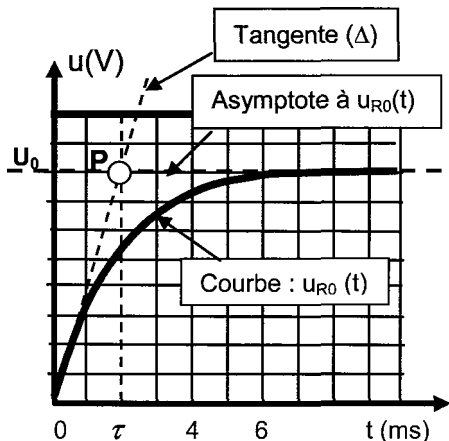
En particulier , en régime permanent , lorsque $i = i_0 = \text{constante}$, on aura :

$$\frac{di}{dt} = 0 \quad \text{Alors , on déduit que : } \frac{1}{\tau} \cdot i = \frac{E}{L} ,$$

d'où : $(R_0 + r) \cdot i_0 = E$. Soit : $i_0 = \frac{E}{R_0 + r}$.

Ⓑ Détermination graphique de la constante de temps τ du dipôle RL .

On trace la tangente (Δ) à la courbe $u_{R0}(t)$, à la date $t = 0$, puis on s'intéresse au point d'intersection P de cette tangente avec l'asymptote horizontale d'équation : $u(t) = U_0 = R \cdot i_0$. L'abscisse de ce point d'intersection est la constante de temps τ du dipôle RL .

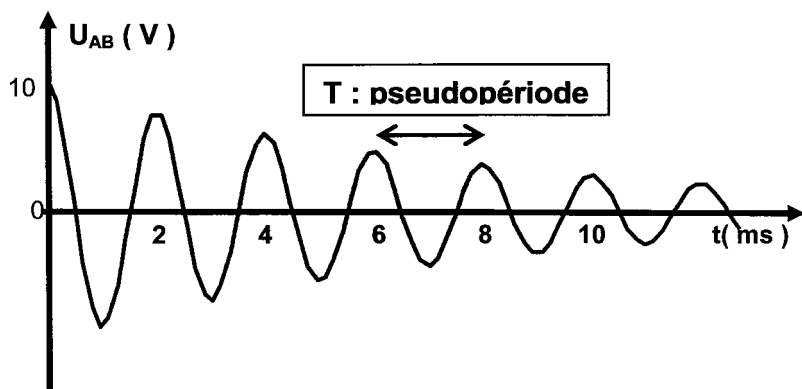
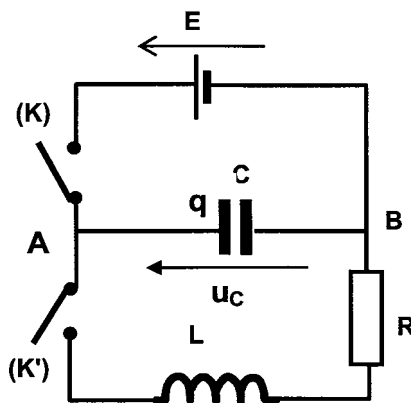


On réalise le circuit de la figure ci-contre . Il est constitué :

- d'un condensateur de capacité C
- d'une bobine d'inductance L et de résistance négligeable.
- d'un résistor de résistance R
- d'un générateur de f.e.m E et de résistance interne nulle.
- de deux interrupteurs (K) et (K').

A l'aide d'un oscilloscope à mémoire on observe la tension $u_c(t)$ aux bornes du condensateur

On ferme (K) et on laisse (K') ouvert , puis on ouvre (K) et on ferme (K')
L'oscillogramme observé est donné sur la figure ci-dessous



Le circuit ainsi réalisé est le siège d'oscillations libres pseudo-périodiques . On justifie la naissance des oscillations libres amorties par les transferts mutuels des énergies électrostatique , emmagasinée dans le condensateur qui est préalablement chargé , et magnétique , emmagasinée dans la bobine .

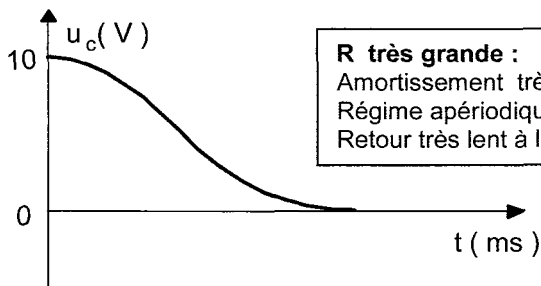
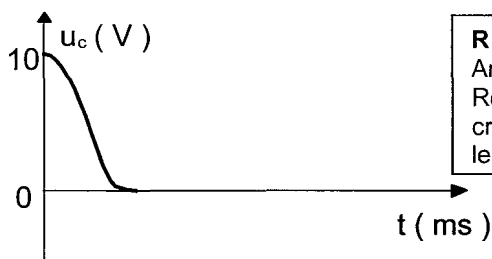
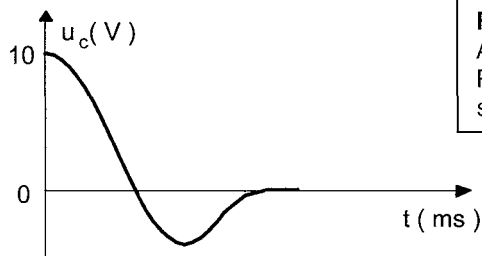
Ces oscillations sont dites **libres** car le circuit ne comprend plus de générateur et elles sont **amorties** car l'amplitude U_{Cmax} diminue au cours

du temps à cause de l'existence d'une résistance de faible valeur dans ce circuit .

On dit qu'elles sont **pseudo-périodiques** car les oscillations de la tension $u_c(t)$ du condensateur sont périodiques dans le temps mais leur amplitude U_{Cmax} diminue d'une période à l'autre .

© Pour visualiser sur l'écran de l'oscilloscope la tension $u_{AB}(t)$, aux bornes du condensateur, on active l'une des deux entrées de l'oscilloscope puis on relie le pôle B à la masse et le pôle A à l'entrée utilisée .

► Les oscillations électriques libres amorties d'un circuit RLC série sont d'autant plus amorties et leur pseudo-période est d'autant plus grande que la résistance R du circuit est plus grande . Pour des valeurs suffisamment élevées de la résistance R du circuit, ce dernier perd toute périodicité, c'est le **régime apériodique** .



® **Equation différentielle régissant les oscillations de la tension $u_C(t)$.**

Appliquons la loi des mailles :

$$u_C + u_R + u_L = 0 ;$$

sachant que $i = C \frac{du_C}{dt}$,

alors : $u_R = Ri = RC \frac{du_C}{dt}$

et $u_L = L \frac{di}{dt} = LC \frac{d^2 u_C}{dt^2}$.

On obtient enfin :

$$LC \frac{d^2 u_C}{dt^2} + RC \frac{du_C}{dt} + u_C = 0 .$$

Ou bien , en fonction de q : $L \frac{d^2 q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{q}{C} = 0 ;$

C'est l'équation différentielle caractéristique d'un circuit RLC qui constitue un **oscillateur libre amorti** .

Le terme $RC \frac{du_C}{dt}$ est appelé **terme d'amortissement** .

® **Justifions la dissipation de l'énergie électrique du circuit RLC au cours du temps .**

L'énergie électromagnétique totale emmagasinée dans le circuit à un instant

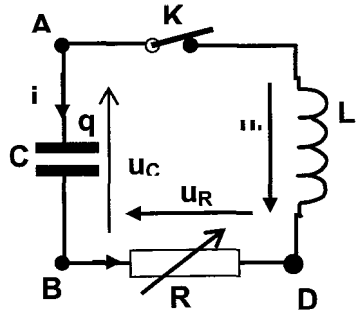
t quelconque est : $E = E_C + E_L$. Soit : $E = \frac{1}{2} C \cdot u_C^2 + \frac{1}{2} Li^2$.

Dérivons cette énergie par rapport au temps :

$$\frac{dE}{dt} = C \cdot u_C \cdot \frac{du_C}{dt} + L \cdot i \cdot \frac{di}{dt} , \text{ ou bien : } \frac{dE}{dt} = i \cdot u_C + L \cdot i \left(C \cdot \frac{du_C}{dt} \right)$$

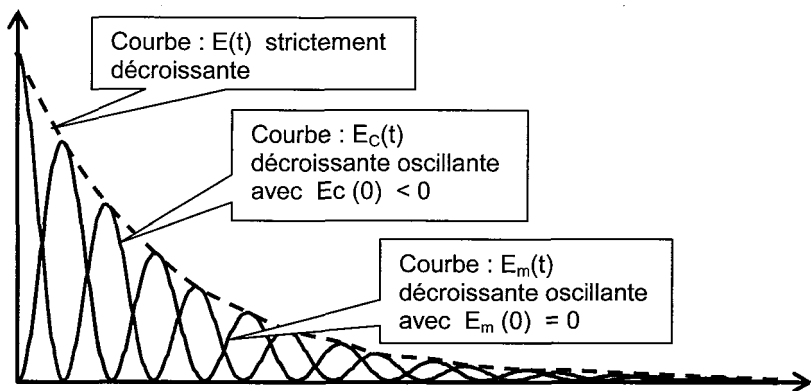
c'est-à-dire : $\frac{dE}{dt} = i \left(u_C + L \cdot C \cdot \frac{du_C}{dt} \right)$.

Or , d'après l'équation différentielle , on a : $u_C + L \cdot C \cdot \frac{du_C}{dt} = - RC \frac{du_C}{dt}$.

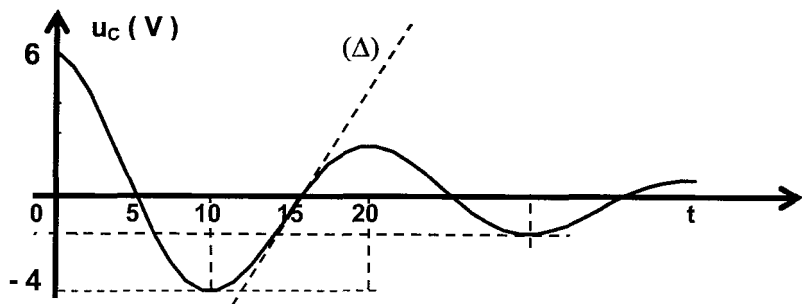


D'où : $\frac{dE}{dt} = i \left(-RC \frac{du_c}{dt} \right)$, soit : $\frac{dE}{dt} = -R.i^2 < 0$.

Ce résultat signifie que **E** est une fonction d'énergie strictement décroissante au cours du temps : le circuit RLC dissipe de l'énergie par effet Joule au niveau du résistor de résistance **R** .



@ Si , par exemple , on demande de calculer l'énergie électrique **E** du circuit à la date $t = 15$ ms .



On écrit $E = E_e + E_m$ avec $E_e = \frac{1}{2} C.u_c^2 = 0$ car $u_c = 0$,

et $E_m = \frac{1}{2} Li^2$ avec : $i = C \frac{du_c}{dt} = C.a$ où a = pente de la tangente

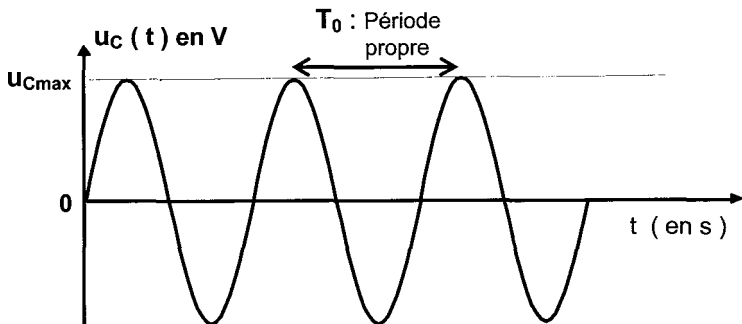
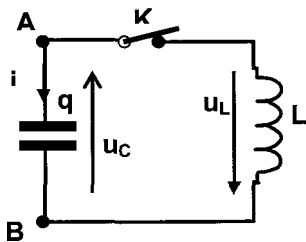
à la courbe $u_c(t)$ à la date fixée $t = 15$ ms . On trace alors cette tangente (Δ) comme l'indique la figure , puis on calcule sa pente a et enfin , on écrit :

$$E = \frac{1}{2} Li^2 = \frac{1}{2} LC^2 a^2 : \text{c'est une énergie purement magnétique .}$$

® **Oscillations électriques libres non amorties**

Le circuit de la figure ci-contre comprend un condensateur de capacité C , initialement chargé , et une bobine purement inductive d'inductance L .

Visualisons la tension $u_C(t)$ aux bornes du condensateur .
on obtient l'oscillogramme de la figure ci-dessous .



On constate que lorsque la résistance R du circuit RLC série est nulle , les oscillations électriques libres ne sont plus amorties , elles sont parfaitement sinusoïdales , c'est le **régime périodique sinusoïdal ..**

® **Equation différentielle régissant les oscillations de la tension $u_C(t)$.**

Appliquons la loi des mailles au circuit considéré .

En effet : $u_C + u_L = 0$; avec : $u_L = L \frac{di}{dt}$ et $i = C \frac{du_C}{dt}$

d'où : $u_L = LC \frac{d^2u_C}{dt^2}$, Il vient alors : $u_C + LC \frac{d^2u_C}{dt^2} = 0$.

ou bien :
$$\frac{d^2 u_C}{dt^2} + \frac{1}{LC} u_C = 0$$

c'est l'équation différentielle, du deuxième ordre, sans second membre et à coefficients constants, caractéristique du circuit LC, **oscillateur électrique harmonique** (libre non amorti).

Ⓡ **Expression de la pulsation propre du circuit LC**

Comme $u_C(t) = U_{Cm} \sin(\omega_0 t + \varphi)$,

alors :
$$\frac{d^2 u_C}{dt^2} = -\omega_0^2 U_{Cm} \sin(\omega_0 t + \varphi),$$

Remplaçons dans l'équation différentielle, on obtient :

$$-\omega_0^2 U_{Cm} \sin(\omega_0 t + \varphi) + \frac{1}{LC} U_{Cm} \sin(\omega_0 t + \varphi) = 0$$

Soit :
$$U_{Cm} \sin(\omega_0 t + \varphi) \left[-\omega_0^2 + \frac{1}{LC} \right] = 0,$$

Comme le facteur $U_{Cm} \sin(\omega_0 t + \varphi)$ n'est pas constamment nul,

alors nécessairement, on a : $-\omega_0^2 + \frac{1}{LC} = 0$ pour que l'équation soit

vérifiée, et par conséquent : $\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$, soit : $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$.

La période propre d'un oscillateur LC série est : $T_0 = 2\pi\sqrt{LC}$.

Ⓡ **Energie électrique totale du circuit LC et sa conservation**

L'énergie électrique totale E du circuit LC à un instant t quelconque est

$$E = E_e + E_m, \text{ soit : } E = \frac{1}{2} C u_C^2 + \frac{1}{2} L i^2,$$

avec :
$$E_e = \frac{1}{2} C U_{Cm}^2 \sin^2(\omega_0 t + \varphi)$$

et
$$E_L = \frac{1}{2} LC^2 \omega_0^2 U_{Cm}^2 \cos^2(\omega_0 t + \varphi)$$
 ; remplaçons :

$$E = \frac{1}{2} C U_{Cm}^2 \sin^2(\omega_0 t + \varphi) + \frac{1}{2} LC^2 \omega_0^2 U_{Cm}^2 \cos^2(\omega_0 t + \varphi),$$

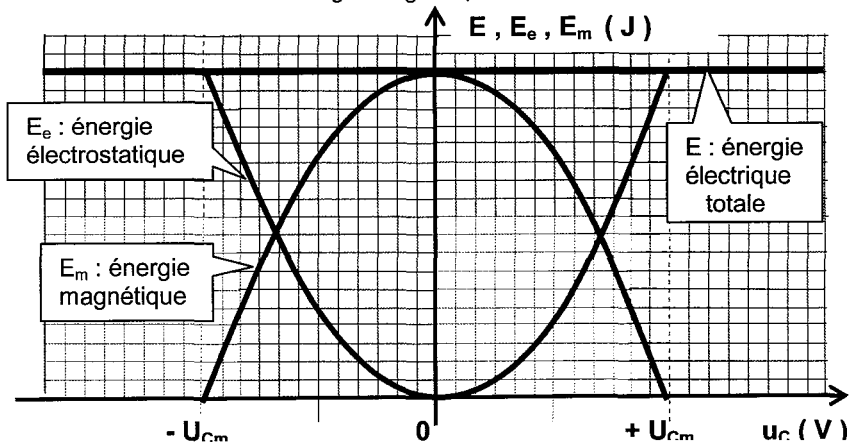
Sachant que : $\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$, alors on obtient :

$$E = \frac{1}{2} C U_{Cm}^2 [\sin^2(\omega_0 t + \varphi) + \cos^2(\omega_0 t + \varphi)] ,$$

Enfin : $E = \frac{1}{2} C U_{Cm}^2 = \frac{1}{2} L I_m^2 = \text{constante}$.

► En l'absence de toute résistance , le circuit LC est un système **conservatif** c'est-à-dire que son énergie électromagnétique totale est constante au cours du temps .

► Les oscillations libres non amorties d'un circuit LC résultent donc des **transformations mutuelles** d'énergie électrostatique emmagasinée dans le condensateur et d'énergie magnétique créée dans la bobine .



@ Relation indépendante du temps entre i et u_C .

D'une part , on a : $u_C (t) = U_{Cm} \sin (\omega_0 t + \varphi)$, et d'autre part on a :

$$i = C \cdot \frac{du_C}{dt} , \text{ soit } : i = C \omega_0 \cdot U_{Cm} \cos (\omega_0 t + \varphi) ,$$

On tire les deux relations suivantes :

$$\sin (\omega_0 t + \varphi) = \frac{u_C}{U_{Cm}} \text{ et } \cos (\omega_0 t + \varphi) = \frac{i}{\omega_0 \cdot C U_{Cm}} .$$

Élevons au carré et faisons la somme : $\sin^2(\omega_0 t + \varphi) + \cos^2(\omega_0 t + \varphi) = 1$;

Autrement dit :
$$\frac{u_C^2}{U_{Cm}^2} + \frac{i^2}{\omega_0^2 \cdot C^2 U_{Cm}^2} = 1$$
 ,

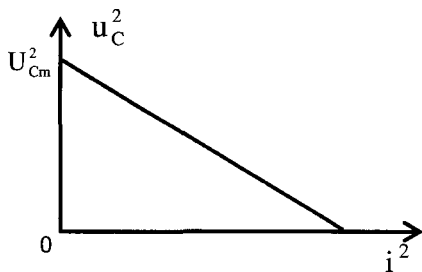
soit enfin :
$$u_C^2 + \frac{i^2}{\omega_0^2 \cdot C^2} = U_{Cm}^2$$
 .

On peut vous proposer la courbe ci-dessous : $u_C^2 = f(i^2)$.

La pente de cette droite est :

$$a = - \frac{1}{\omega_0^2 \cdot C^2} = - \frac{L}{C}$$

car $\omega_0^2 = \frac{1}{LC}$, on peut alors déduire $L = -a \cdot C$, si on connaît C..



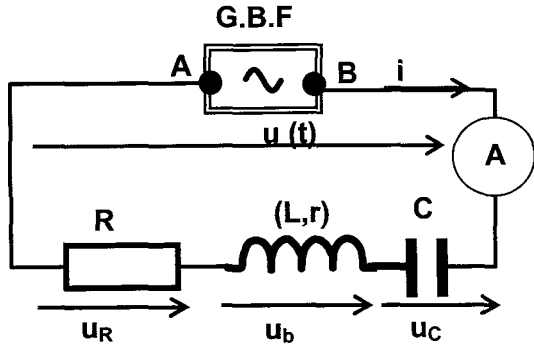
Ⓡ **Dispositif expérimental** : circuit RLC série alimenté par un G.B.F délivrant une tension sinusoïdale

- Comme en régime libre non amorti, les oscillations forcées d'un circuit RLC série sont sinusoïdales mais de fréquence N imposée par l'excitateur (générateur G.B.F.).

- La réponse d'un circuit série alimenté par un G.B.F., délivrant une tension excitatrice alternative sinusoïdale

$u(t) = U_m \sin(2\pi Nt + \varphi_u)$, est un courant alternatif sinusoïdal

$i(t) = I_m \sin(2\pi Nt + \varphi_i)$, de valeur maximale I_m et de phase initiale φ_i dépendant de la fréquence N des excitations et des grandeurs électriques caractéristiques R , L et C de l'oscillateur :



Ⓡ **Equation différentielle régissant la variation de l'intensité du courant $i(t)$** :

Appliquons la loi des mailles : $u_R + u_B + u_C - u = 0$;

Soit : $R \cdot i + r \cdot i + L \cdot \frac{di}{dt} + \frac{q}{C} = u$; avec $i = \frac{dq}{dt}$; donc : $q = \int i dt$.

Il vient donc : $(R + r) \cdot i + L \cdot \frac{di}{dt} + \frac{1}{C} \int i dt = u$.

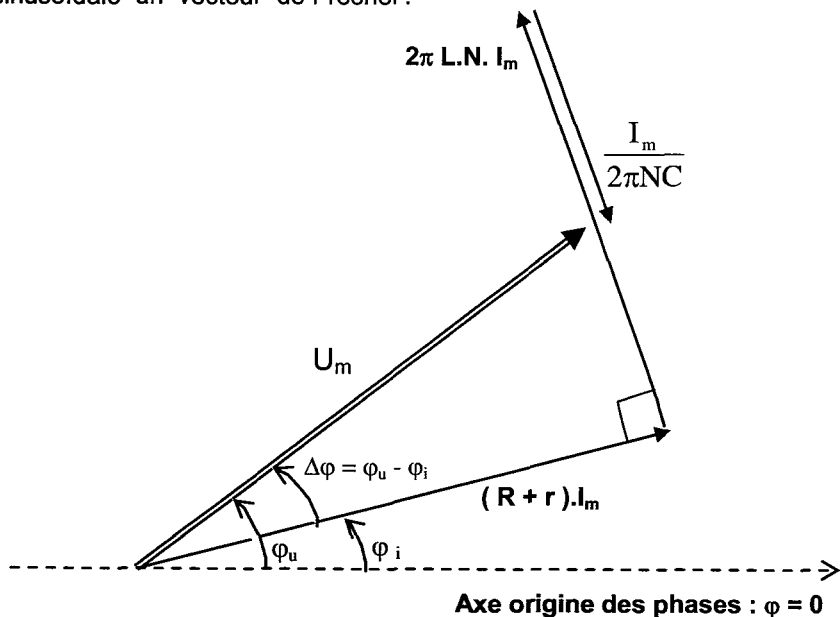
Ⓡ **Construction de Fresnel**

En remplaçant dans l'équation différentielle : $i(t) = I_m \sin(2\pi Nt + \varphi_i)$, on obtient :

$R_T I_m \sin(2\pi Nt + \varphi_i) + 2\pi N L \cdot I_m \sin(2\pi Nt + \varphi_i + \pi/2) +$

$$\frac{I_m}{2\pi N C} \sin(2\pi Nt + \varphi_i - \pi/2) = U_m \sin(2\pi Nt + \varphi_u) .$$

Faisons la construction de Fresnel en associant chaque fonction sinusoïdale un vecteur de Fresnel :



Appliquons le théorème de Pythagore :

$$U_m^2 = I_m^2 \left[R_T^2 + \left(2\pi LN - \frac{1}{2\pi NC} \right)^2 \right];$$

$$\text{soit : } U_m = \sqrt{R_T^2 + \left(2\pi LN - \frac{1}{2\pi NC} \right)^2} \cdot I_m$$

$$\text{d'où : } I_m = \frac{U_m}{\sqrt{R_T^2 + \left(2\pi LN - \frac{1}{2\pi NC} \right)^2}}$$

$$\text{ou bien : } I_m = \frac{U_m}{\sqrt{R_T^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2}}$$

$$\text{en plus, on a : } \text{tg}(\varphi_u - \varphi_i) = \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{R_T}$$

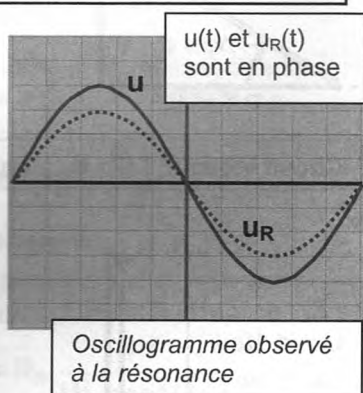
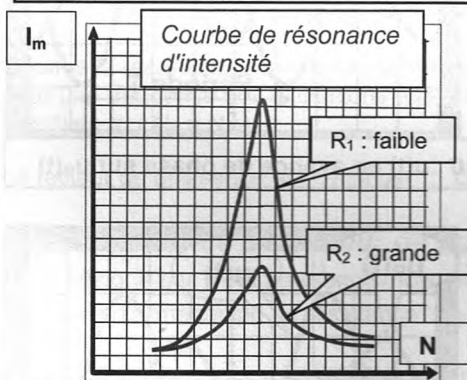
Avec : $R_T = R + r$: résistance totale du circuit et $\omega = 2\pi N$.

- La grandeur : $Z = \sqrt{R_T^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2}$ est appelée *impédance propre* du circuit RLC série

® Phénomène de résonance d'intensité

- En régime sinusoïdal forcé, la valeur maximale I_m de l'intensité du courant est d'autant plus élevée que la résistance totale R_T du circuit est plus faible.
- La résonance d'intensité est obtenue pour une fréquence des excitations égale à la fréquence propre de l'oscillateur.

Condition de résonance d'intensité	Résultats importants à la résonance d'intensité
$Z = Z_{min} = R_T$ $LC\omega^2 = 1 \Leftrightarrow \omega = \omega_0$ $\Leftrightarrow N = N_0$	<ul style="list-style-type: none"> • $(I_m)_{R\acute{e}s} = I_0 = \frac{U_m}{R+r}$ • $\Delta\phi = 0 \Leftrightarrow \phi_u = \phi_i$: $u(t)$ et $i(t)$ sont en phase



@ A la résonance d'intensité : $L\omega - 1/C\omega = 0$;
d'où : $Z = Z_{min} = R+r$ et $U_m = (R+r) \cdot I_m$;

Par conséquent : $\frac{U_{R_m}}{U_m} = \frac{R}{R+r}$; soit, selon l'oscillogramme proposé :

$$\frac{3}{4} = \frac{R}{R+r} ; \text{ on déduit : } R = 3r .$$

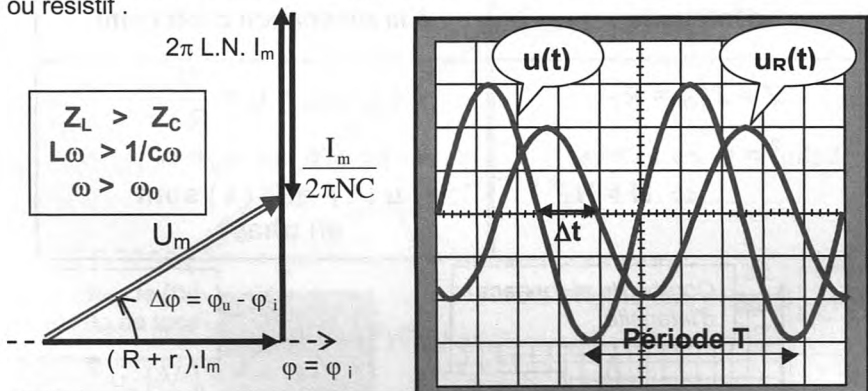
Ⓜ Facteur de surtension à la résonance d'intensité

La résonance d'intensité dans un circuit **RLC** série peut être accompagnée d'une surtension aux bornes du condensateur, ou de la bobine, caractérisée par un quotient $Q > 1$ appelé dans ces conditions facteur de surtension ou facteur de qualité :

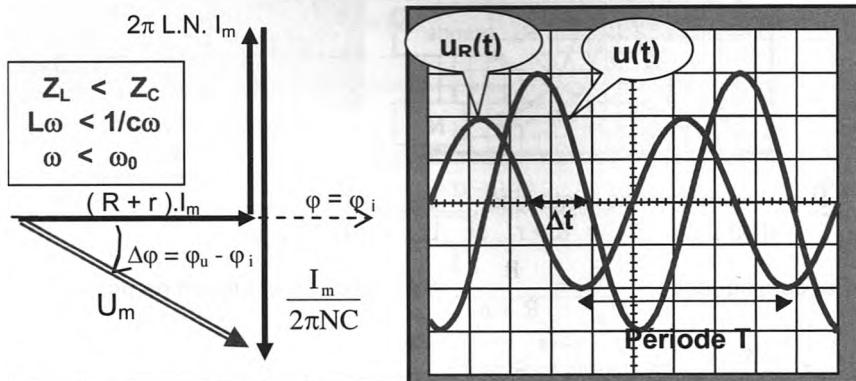
$$Q = \frac{U_{Cm}}{U_m} = \frac{U_{Lm}}{U_m} \quad \text{Soit} \quad : Q = \frac{1}{(R+r)C\omega_0} = \frac{L\omega_0}{R+r}$$

Ⓜ Différents types de circuits électriques

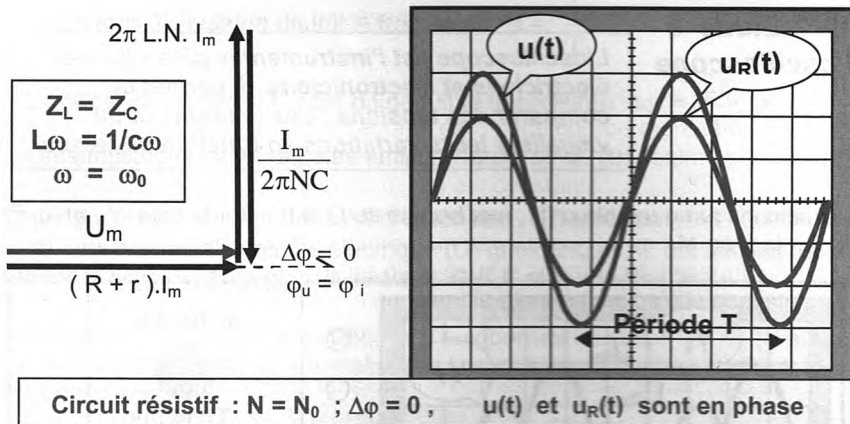
• Selon le signe de $(L\omega - 1/c\omega)$ ou du déphasage $\Delta\varphi = (\varphi_u - \varphi_i)$ entre $u(t)$ et $i(t)$, l'oscillateur électrique **RLC** série peut être inductif, capacitif ou résistif.



Circuit inductif : $N > N_0$; $\Delta\varphi > 0$, $u(t)$ en avance de phase sur $u_R(t)$



Circuit capacitif : $N < N_0$; $\Delta\varphi > 0$, $u(t)$ en retard de phase sur $u_R(t)$



Ⓜ Puissance électrique moyenne

En régime sinusoïdal forcé, la puissance électrique moyenne P fournie au circuit RLC série est la valeur moyenne prise par sa puissance électrique instantanée $p(t)$ durant une période T :

$$P = \frac{U_m \cdot I_m}{2} \cos \Delta\varphi = U \cdot I \cos \Delta\varphi = R_T \cdot I^2$$

Comme la résonance d'intensité, la résonance de puissance est obtenue pour une fréquence des excitations égale à la fréquence propre de l'oscillateur ($N_e = N_0$) .

Le facteur de puissance est défini par : $\cos \Delta\varphi = \frac{R+r}{Z}$

Ⓜ Importance du facteur de puissance :

Si on désigne par P_0 la puissance moyenne perdue par effet Joule dans les lignes d'alimentation de résistance R_0 , on a : $P_0 = R_0 \cdot I^2$;

avec : $I = \frac{P}{U \cos \Delta\varphi}$, il vient que : $P_0 = R_0 \cdot \frac{P^2}{U^2 \cdot \cos^2(\Delta\varphi)}$;

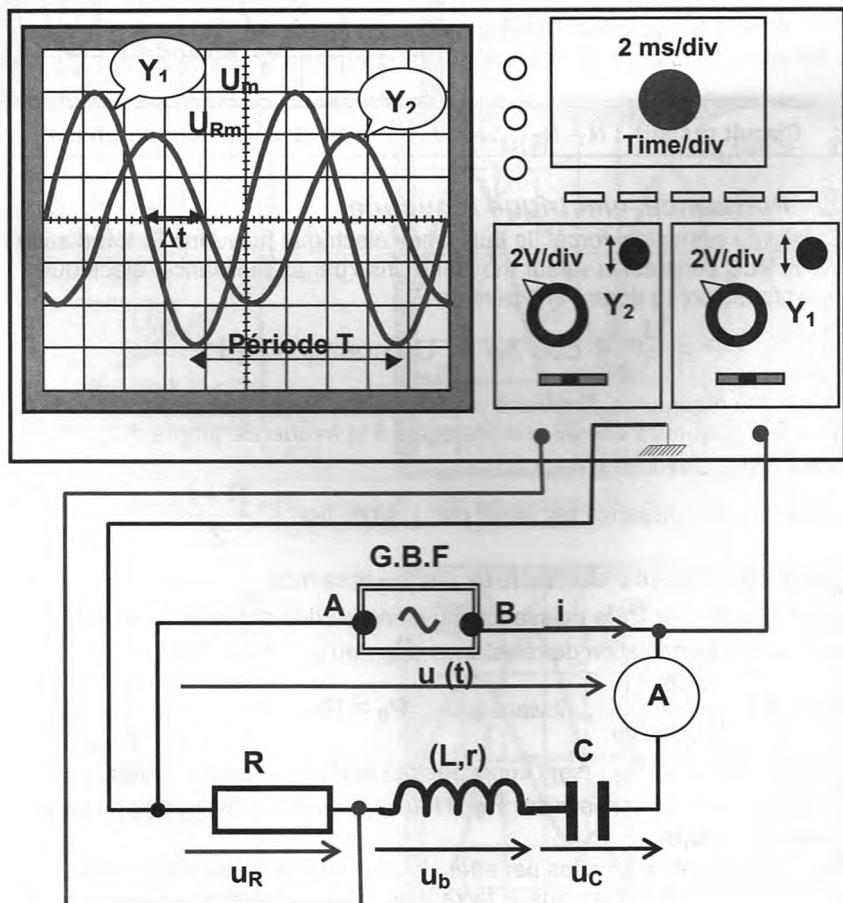
comme P , U et R_0 , sont imposées par le réseau de distribution (STEG), alors pour minimiser P_0 il faut augmenter le facteur de puissance ($\cos \Delta\varphi > 0,8$) .

Par conséquent, les pertes par effet Joule dans les lignes d'alimentation sont d'autant plus faibles que le facteur de puissance est plus élevé .

® Etude à l'oscilloscope

L'oscilloscope est l'instrument le plus utile aux électriciens et électroniciens . Il permet de comparer des tensions , des courants et de visualiser leurs variations en fonction du temps.

Visualisons par exemple $u(t)$, aux bornes du G.B.F , sur la voie Y_1 et $u_R(t)$ sur la voie Y_2



A partir de l'oscillogramme , on peut relever :

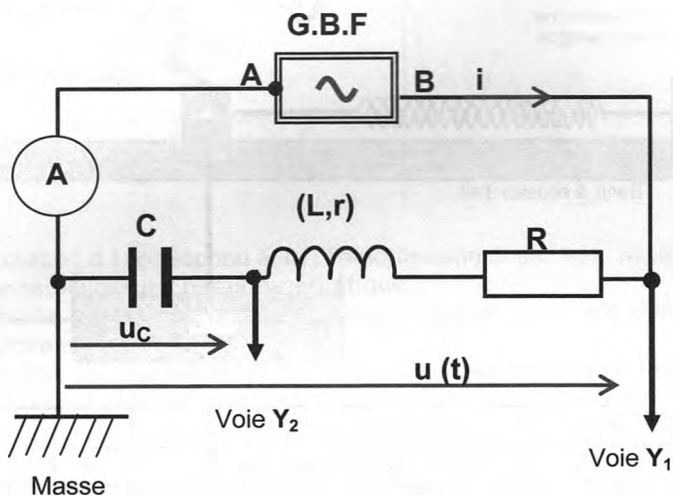
* La période T , puis on déduit la fréquence $N = \frac{1}{T}$,

* Le décalage horaire Δt , puis on déduit le déphasage : $\Delta\varphi = \frac{2\pi}{T} \cdot \Delta t$

* Les amplitudes U_m et U_{Rm} des tensions $u(t)$ et $u_R(t)$.

@ Pour visualiser simultanément la tension $u(t)$ aux bornes du G.B.F et $u_D(t)$ aux bornes d'un dipôle électrique (D) quelconque , il est obligatoire de **placer la masse M du circuit entre le G.B.F et le dipôle (D)** .

Par exemple , si on veut visualiser $u(t)$ aux bornes du G.B.F et $u_C(t)$ aux bornes du condensateur , on réalise les branchements comme l'indique le schéma ci-dessous :

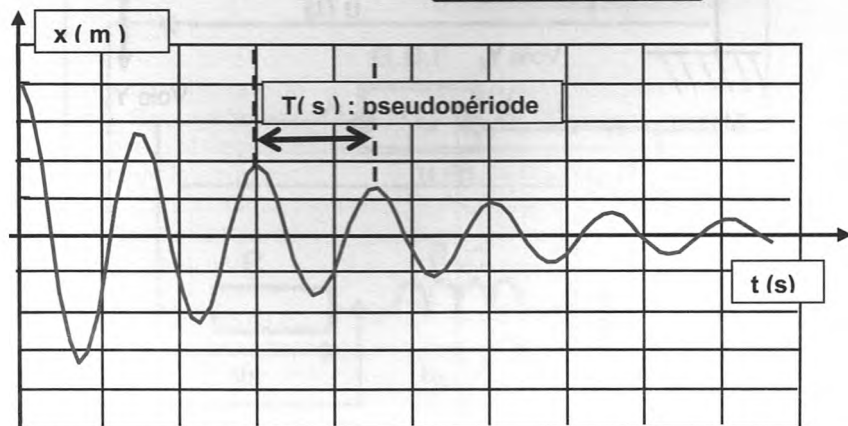
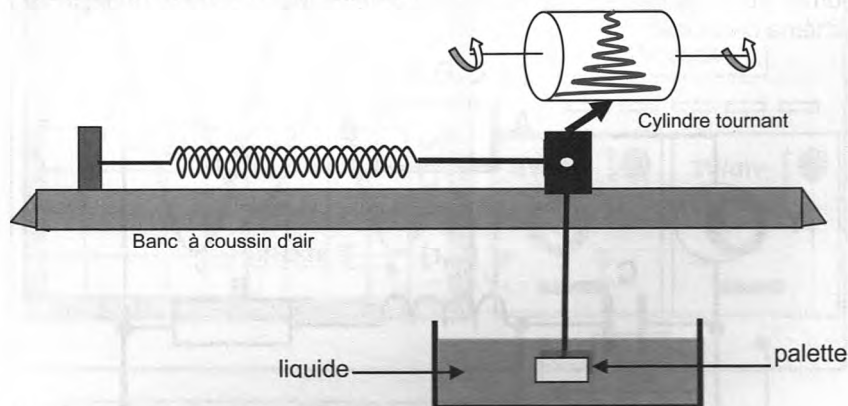


® **Dispositif expérimental et expérience**

► En présence des frottements du type visqueux $\vec{f} = -h\vec{v}$, les oscillations libres du pendule élastique sont amorties .

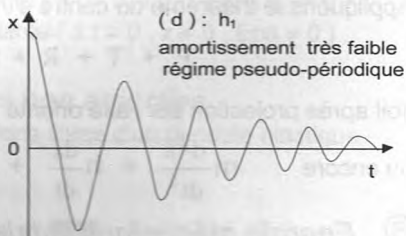
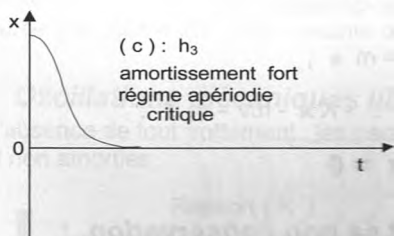
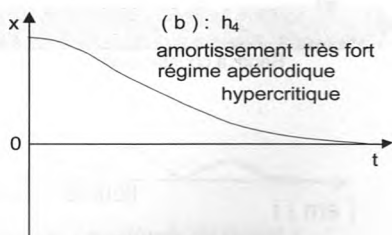
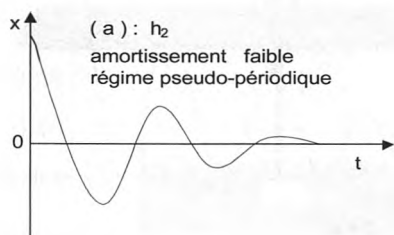
Selon l'importance de l'amortissement, le régime oscillatoire peut être :

- * pseudopériodique (amortissement faible) ,
- * apériodique (amortissement fort) .



® Différents types d'amortissement

Lorsqu'on fait augmenter le *coefficient de frottement* h , l'amortissement devient de plus en plus important et l'oscillateur oscille de moins en moins.

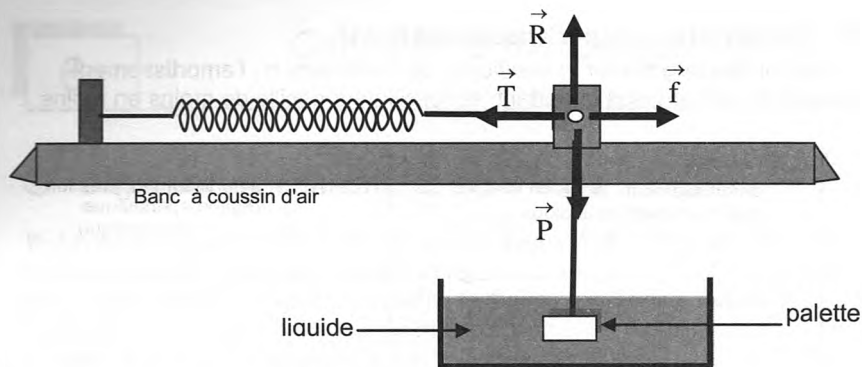


- * la courbe (d) correspond à h_1 : l'amortissement est très faible et le régime oscillatoire est **pseudo-périodique** ;
- * la courbe (a) correspond à h_2 : l'amortissement est faible et le régime oscillatoire est **pseudo-périodique** ;
- * la courbe (c) correspond à h_3 : l'amortissement est fort et le régime oscillatoire est **apériodique** ; ce diagramme correspond au retour le plus rapide du solide (S) vers son état d'équilibre : c'est le régime **critique** .
- * la courbe (b) correspond à h_4 : l'amortissement est très fort et le régime oscillatoire est **apériodique** ; ce diagramme correspond au retour le plus lent du solide (S) vers son état d'équilibre : c'est le régime **hypercritique** .

Pour faire varier h on modifie la nature du liquide ou bien on garde un même liquide et on fait modifier la surface de la palette immergée dans ce liquide .

® Equation différentielle du mouvement de G .

Dans ces conditions , le solide (S) est soumis à quatre force : son poids \vec{P} , la tension \vec{T} du ressort , la réaction \vec{R} de la tige et la force de frottement visqueux \vec{f} du liquide .



Appliquons le théorème du centre d'inertie. au solide (S) :

$$\vec{P} + \vec{T} + \vec{R} + \vec{f} = m \vec{a} ;$$

soit après projection sur l'axe orienté $x'x$: $-Kx - h.v = m a$;

$$\text{ou encore : } m \frac{d^2x}{dt^2} + h \frac{dx}{dt} + Kx = 0 .$$

® *Energie mécanique totale et sa non conservation :*

A une date t quelconque , l'énergie mécanique totale du pendule élastique

(solide + ressort) est à tout instant : $E = \frac{1}{2} Kx^2 + \frac{1}{2} mv^2$.

Justifions la non conservation de l'énergie mécanique E du système :

Dérivons l'énergie mécanique E par rapport au temps , soit :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{2} Kx^2 + \frac{1}{2} mv^2 \right) = K.x. \frac{dx}{dt} + m. \frac{dx}{dt} \cdot \frac{d^2x}{dt^2} ;$$

$$\text{ou encore : } \frac{dE}{dt} = \frac{dx}{dt} \left[m. \frac{d^2x}{dt^2} + K.x. \right] ;$$

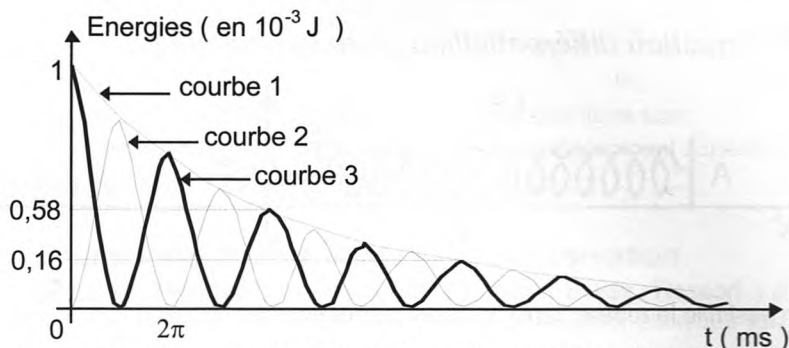
or d'après l'équation différentielle , on a : $m. \frac{d^2x}{dt^2} + K.x = -h \frac{dx}{dt}$;

$$\text{d'où : } \frac{dE}{dt} = \frac{dx}{dt} \cdot \left(-h \frac{dx}{dt} \right) = -h \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 , \text{ ou bien : } \frac{dE}{dt} = -h v^2 .$$

On constate bien que $\frac{dE}{dt} < 0$, ce qui signifie que E décroît au cours du

temps : le système { pendule , liquide } n'est pas conservatif (dissipatif) .

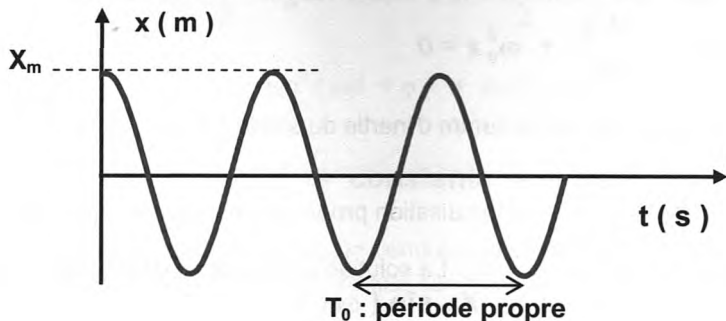
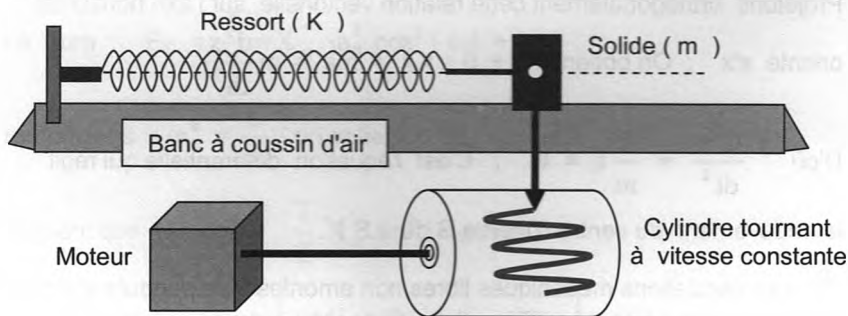
Les courbes de variation de E , de E_C et de E_p en fonction du temps sont données sur la figure ci-dessous :



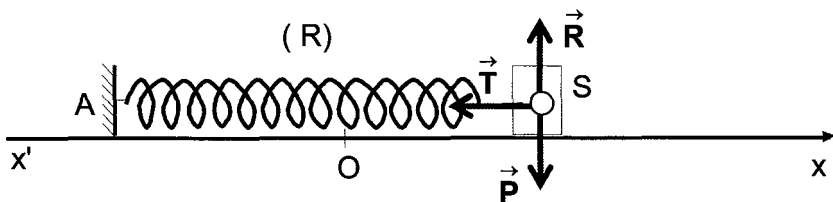
- * courbe (1) : $E = f(t)$: strictement décroissante (système dissipatif) ,
- * courbe (2) : $E_C = f(t)$: décroissante oscillante (à $t = 0$, $v = 0$, donc $E_C = 0$),
- * courbe (3) : $E_{pe} = f(t)$: décroissante oscillante (à $t = 0$, $x \neq 0$, $E_{pe} \neq 0$).

® Oscillations mécaniques libres non amorties

En l'absence de tout frottement , les oscillations libres d'un pendule élastique sont non amorties .



Ⓜ **Equation différentielle du mouvement de G**



On assimile le repère terrestre à un repère galiléen .

Dans ce repère le théorème du centre d'inertie appliqué au solide (S)

s'écrit : $\sum \vec{F}_{\text{ext.}} = m \cdot \vec{a}$,

Les forces appliquées , en G , sont le poids \vec{P} du solide (S) , la réaction \vec{R} du plan horizontal et la tension \vec{T} du fil , soit : $\vec{P} + \vec{R} + \vec{T} = m \cdot \vec{a}$.

Projetons orthogonalement cette relation vectorielle sur l'axe horizontal

orienté $x'x$: On obtient : $0 + 0 - k \cdot x = ma = m \frac{d^2x}{dt^2}$.

D'où : $\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{k}{m}x = 0$: C'est l'équation différentielle qui régit

le mouvement du centre d'inertie G de (S) .

Ⓜ Les oscillations mécaniques libres non amorties d'un pendule élastique sont régies par l'équation différentielle de second ordre et sans second

membre : $\frac{d^2x}{dt^2} + \omega_0^2 x = 0$

où x est l'élongation du centre d'inertie du solide (S) et $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$

avec : $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$ est la pulsation propre de l'oscillateur (pendule

élastique) libre non amorti . La solution de l'équation différentielle est de la forme :

$$\mathbf{x = X_m \sin (\omega_0 t + \varphi) ,}$$

► Les oscillations libres non amorties d'un pendule élastique sont

périodiques et sinusoïdales de période propre : $T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi\sqrt{\frac{m}{k}}$

► Si les oscillations libres amorties d'un pendule élastique sont pseudopériodiques alors la **pseudopériode T** est légèrement supérieure à la **période propre T₀** de l'oscillateur libre non amorti .

Ⓜ **Energie mécanique totale et sa conservation**

Par définition , l'énergie mécanique E du système { Solide , Ressort } à un instant t est égale à la somme de l'énergie potentielle élastique Ep_e

et de l'énergie cinétique E_C du système : $E = Ep_e + E_C$.

Soit : $E = \frac{1}{2}kx^2 + \frac{1}{2}mv^2$, c'est-à-dire : $E = \frac{1}{2}k(\Delta L)^2 + \frac{1}{2}mv^2$,

avec $\Delta L = x$. Comme : $v = \frac{dx}{dt} = X_m \cdot \omega_0 \cdot \cos(\omega_0 t + \varphi)$,

on aura : $E_C = \frac{1}{2}mX_m^2 \cdot \omega_0^2 \cdot \cos^2(\omega_0 t + \varphi)$

remplaçons : $\omega_0^2 = \frac{k}{m}$, on obtient : $E_C = \frac{1}{2}kX_m^2 \cos^2(\omega_0 t + \varphi)$

sachant que : $Ep_e = \frac{1}{2}X_m^2 \cdot \sin^2(\omega_0 t + \varphi)$

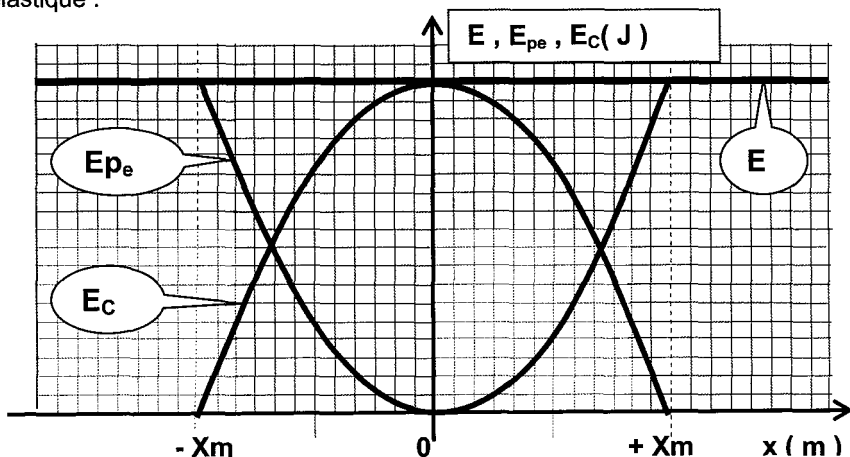
on obtient enfin : $E = \frac{1}{2}kX_m^2 \sin^2(\omega_0 t + \varphi) + \frac{1}{2}kX_m^2 \cos^2(\omega_0 t + \varphi)$,

soit : $E = \frac{1}{2}kX_m^2 [\sin^2(\omega_0 t + \varphi) + \cos^2(\omega_0 t + \varphi)]$,

finalement : $E = \frac{1}{2}kX_m^2 = \text{constante} = \frac{1}{2}mV_m^2$

► En l'absence de tout frottement , le pendule élastique oscillant est un système **conservatif** c'est-à-dire que son énergie mécanique est constante au cours du temps .

► Les oscillations libres non amorties d'un pendule élastique résultent des **transformations mutuelles** d'énergie cinétique et d'énergie potentielle élastique .

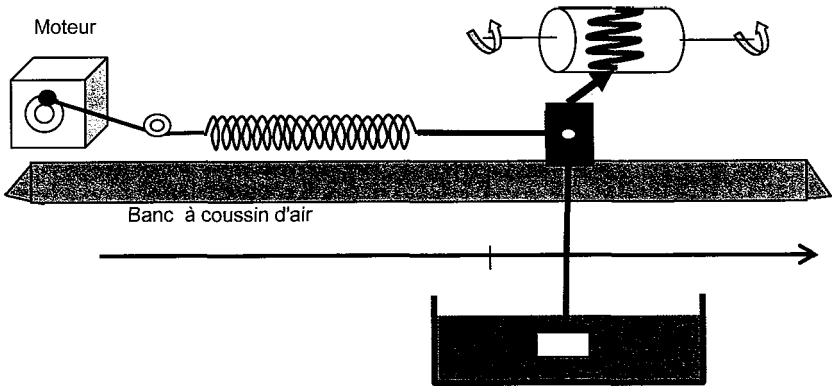


ANALOGIE ENTRE OSCILLATEUR ELECTRIQUE LIBRE ET OSCILLATEUR MECANIQUE LIBRE

Oscillateur	circuit RLC série	pendule élastique
Grandeurs oscillantes	charge électrique q intensité $i = \frac{dq}{dt}$	abscisse x vitesse $v = \frac{dx}{dt}$
Grandeurs caractéristiques	inductance L capacitance $1/C$ résistance R	masse m raideur k coef. de frottement h
période propre	$T_0 = 2\pi \sqrt{LC}$	$T_0 = 2\pi \sqrt{\frac{m}{k}}$
Energie totale	$E_e = \frac{1}{2} \frac{q^2}{C} + \frac{1}{2} Li^2$ $= \frac{1}{2} Cu_c^2 + \frac{1}{2} Li^2$	$E_m = \frac{1}{2} Kx^2 + \frac{1}{2} mv^2$

® Dispositif expérimental et expérience

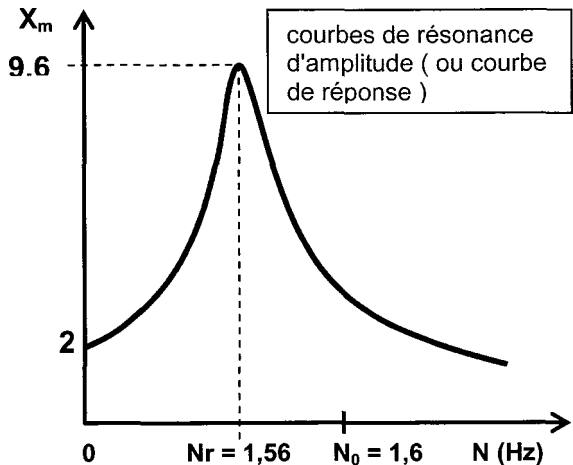
► En régime sinusoïdal forcé, le dispositif d'entretien des oscillations d'un pendule élastique constitue l'excitateur tandis que le pendule élastique constitue le résonateur (Le liquide contenu dans la cuve constitue l'amortisseur).



► La fréquence des oscillations forcées du pendule élastique est imposée par l'excitateur (moteur).

Faisons varier la fréquence N du moteur et mesurons à chaque fois l'amplitude X_m des oscillations du pendule. On trace ensuite la courbe de résonance d'amplitude :

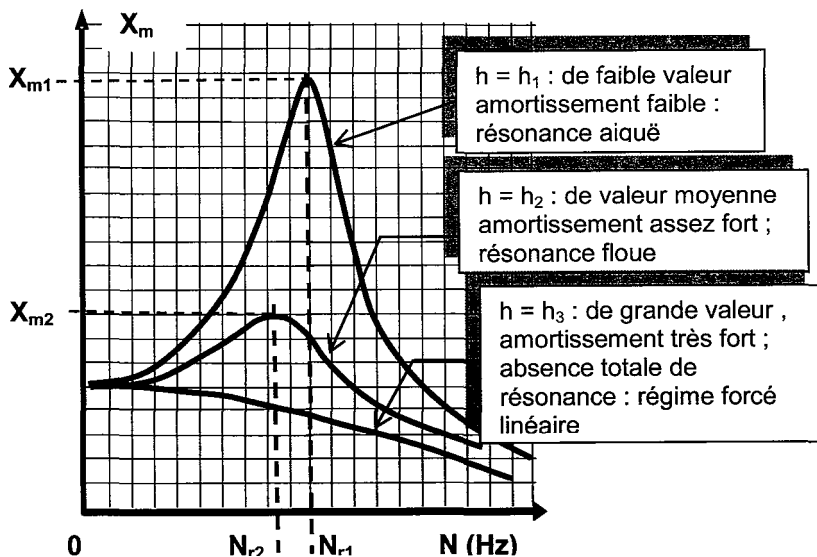
$$X_m = f(N)$$



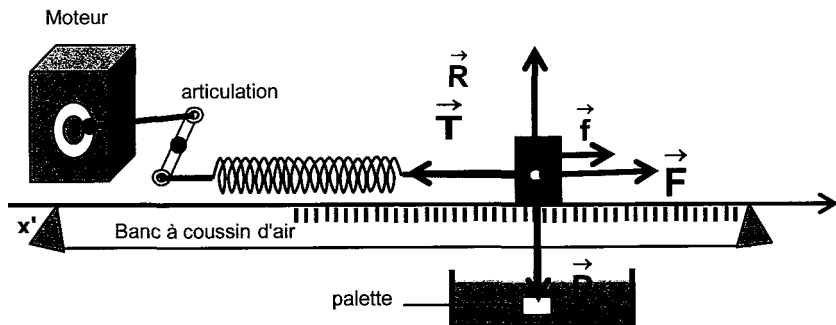
La résonance d'amplitude X_m signifie que X_m passe par sa plus grande valeur possible et ceci pour une fréquence excitatrice particulière N_r appelée *fréquence de résonance d'amplitude*.

On constate que $N_r < N_0$.

Ⓜ **Influence du coefficient de frottement h sur la résonance d'amplitude**



Ⓜ **Equation différentielle régissant la variation de l'abscisse $x(t)$ du centre d'inertie G du solide .**



Appliquons le théorème du centre d'inertie au solide (S) :

$$\vec{P} + \vec{R} + \vec{T} + \vec{f} + \vec{F} = m \vec{a} ,$$

Projetons sur l'axe orienté $\vec{x}'\vec{x}$, on obtient : $0 + 0 + T + f + F = ma$;
Soit : $-Kx - hv + F = ma$; ou encore :

$$-Kx - h \frac{dx}{dt} + F(t) = m \frac{d^2x}{dt^2} .$$

Enfin , en présence de frottements visqueux , les oscillations sinusoïdales forcées d'un pendule élastique sont régies par l'équation différentielle :

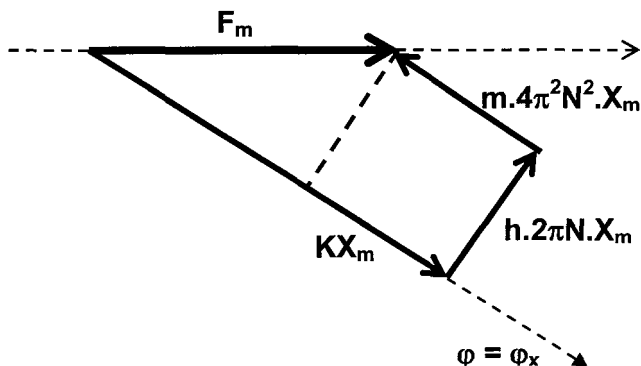
$$m \frac{d^2x}{dt^2} + h \frac{dx}{dt} + kx = F (t)$$

Avec $F (t) = F_m \sin(\omega t + \varphi_F)$, valeur algébrique de la force excitatrice .

Ⓡ Résolution de l'équation par la méthode de construction de Fresnel .

Si : $x (t) = X_m \sin (2\pi Nt + \varphi_x)$, alors pour chacun des termes de l'équation différentielle précédente correspond un vecteur de Fresnel dont les caractéristiques sont indiquées ci-dessous :

- $K.x = K. X_m \sin (2\pi Nt + \varphi_x) \Rightarrow \vec{U}_1$ ($\|\vec{U}_1\| = KX_m$; $\varphi_1 = \varphi_x$)
- $h \frac{dx}{dt} = h\omega X_m. \sin (2\pi Nt + \varphi_x + \frac{\pi}{2}) \Rightarrow \vec{U}_2$
($\|\vec{U}_2\| = h\omega X_m$; $\varphi_2 = \varphi_x + \frac{\pi}{2}$)



$$\bullet \quad m \frac{d^2x}{dt^2} = m\omega^2 X_m \cdot \sin(2\pi Nt + \varphi_x + \pi) \rightarrow \vec{U}_3$$

$$(\|\vec{U}_3\| = m\omega^2 X_m ; \varphi_3 = \varphi_x + \pi)$$

$$\bullet \quad F(t) = F_m \sin 2\pi Nt \rightarrow \vec{U} (\|\vec{U}\| = F_m ; \varphi = 0)$$

Pour exprimer l'amplitude X_m de l'élongation $x(t)$, on applique la relation de Pythagore : $F_m^2 = (h \cdot 2\pi N \cdot X_m)^2 + (K \cdot X_m - m \cdot 4\pi^2 \cdot N^2 X_m)^2$,

$$\text{Ce qui donne : } F_m^2 = X_m^2 [(h \cdot 2\pi N)^2 + (K - m \cdot 4\pi^2 N^2)^2]$$

D'où :

$$X_m = \frac{F_m}{\sqrt{h^2 \omega^2 + (k - m\omega^2)^2}} = \frac{F_m}{\sqrt{4h^2 \pi^2 N^2 + (k - 4m\pi^2 N^2)^2}}$$

D'après la construction de Fresnel, on détermine : le déphasage entre $x(t)$

$$\text{et } F(t) \text{ par la tangente : } \operatorname{tg}(\varphi_F - \varphi_x) = \frac{h\omega_e}{K - m\omega_e^2},$$

$$\text{si } \omega_e = 0, \text{ alors : } \operatorname{tg}(\varphi_F - \varphi_x) = 0^+ \Rightarrow (\varphi_F - \varphi_x) = 0;$$

$$\text{si } \omega_e \rightarrow \infty, \text{ alors : } \operatorname{tg}(\varphi_F - \varphi_x) \rightarrow 0^- \Rightarrow (\varphi_F - \varphi_x) \rightarrow \pi;$$

@ Donc, pour $\forall \omega_e$, on a : $0 \leq \varphi_F - \varphi_x \leq \pi$, ce qui signifie que $x(t)$ est toujours en retard de phase par rapport à $F(t)$.

Justification de l'allure de la courbe de résonance obtenue expérimentalement :

$$\text{D'après l'expression : } X_m = \frac{F_{\max}}{\sqrt{(2\pi N \cdot h)^2 + [k - m(2\pi N)^2]^2}} = f(N).$$

$$* \text{ Si } N \rightarrow 0, \text{ alors : } X_m \rightarrow \frac{F_m}{k}.$$

$$* \text{ Si } N \rightarrow \infty, \text{ alors : } X_m \rightarrow 0.$$

$$* \text{ Puis } X_m \text{ est maximale pour la fréquence } N_r \text{ telle que : } \frac{dX_m}{dN} = 0,$$

Ce qui nous permet d'obtenir l'expression de la fréquence de résonance d'amplitude :

$$N_r^2 = N_0^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m^2}, \quad \text{soit : } N_r = \sqrt{N_0^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m^2}}.$$

L'allure de la courbe :
 $X_m = f(N)$ est donnée
 sur la figure ci-contre :

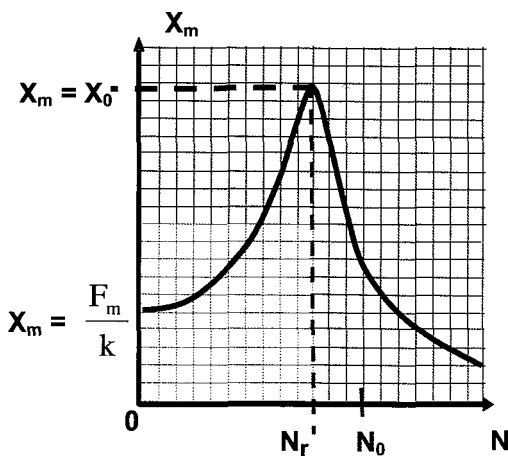
► En régime sinusoïdal forcé, la résonance d'élongation se produit à la fréquence de l'excitateur :

$$N_r = \sqrt{N_0^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m^2}}.$$

► La résonance est d'autant plus aiguë que l'amortissement est plus faible.

► Dans le cas d'un amortissement important, la résonance est floue.

Lorsque h dépasse la valeur limite : $h_L = m\omega_0\sqrt{2} = \sqrt{2mK}$
 alors la résonance disparaît et devient impossible.



® **Energie et puissance mécanique moyenne :**

L'échange d'énergie s'effectue de l'excitateur vers l'oscillateur, car ce dernier perd lentement son énergie à cause du frottement et par conséquent l'excitateur lui fournit continuellement de l'énergie pour qu'il puisse osciller sans arrêt.

► En régime sinusoïdal forcé, la puissance mécanique moyenne est

donnée par la relation : $P = \frac{F_m \cdot V_m}{2} \cos(\varphi_F - \varphi_V)$,

soit aussi : $P = \frac{1}{2} h \cdot V_m^2$.

Analogies électro-mécaniques

Oscillateur électrique	Oscillateur mécanique
$I_m = \frac{U_m}{Z}$ <p>où : $Z = \sqrt{R_T^2 + (L\omega - \frac{1}{C\omega})^2}$</p> <p>Z : impédance électrique</p> $\text{tg}(\varphi_u - \varphi_i) = \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{R_T}$ $P = \frac{U_m \cdot I_m}{2} \cos(\varphi_u - \varphi_i)$ <p>Puissance moyenne , soit aussi : $P = R_T \cdot \frac{I_m^2}{2}$</p>	$V_m = \frac{F_m}{Z}$ <p>où : $Z = \sqrt{h^2 + (m\omega - \frac{k}{\omega})^2}$</p> <p>Z : impédance mécanique</p> $\text{tg}(\varphi_F - \varphi_v) = \frac{m\omega - \frac{k}{\omega}}{h}$ $P = \frac{F_m \cdot V_m}{2} \cos(\varphi_F - \varphi_v)$ <p>Puissance moyenne , soit aussi : $P = h \cdot \frac{V_m^2}{2}$</p>
<p>Résonance d'intensité :</p> $N = N_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}}$ $Z = Z_{\min} = R_T ; I_m = \frac{U_m}{R_T}$	<p>Résonance de vitesse :</p> $N = N_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$ $Z = Z_{\min} = h ; V_m = \frac{F_m}{h}$
$Q_m = \frac{U_m}{\sqrt{R_T^2 \omega^2 + (\frac{1}{C} - L\omega^2)^2}}$ $\text{tg}(\varphi_u - \varphi_q) = \frac{R_T \omega_c}{\frac{1}{C} - L\omega_c^2}$ <p>u(t) toujours en avance de phase sur q (t) .</p>	$X_m = \frac{F_m}{\sqrt{h^2 \omega^2 + (k - m\omega^2)^2}}$ $\text{tg}(\varphi_F - \varphi_x) = \frac{h\omega_c}{K - m\omega_c^2}$ <p>F(t) toujours en avance de phase sur x (t) .</p>
<p style="text-align: center;">Résonance de charge</p> $N = N_r = \sqrt{N_0^2 - \frac{R_T^2}{8\pi^2 L^2}}$	<p style="text-align: center;">Résonance d'élongation</p> $N = N_r = \sqrt{N_0^2 - \frac{h^2}{8\pi^2 m^2}}$

® Propagation d'un ébranlement

Un ébranlement est une déformation de courte durée imposée localement à un milieu élastique continu, appelé **milieu propagateur**.

L'origine de la naissance de l'ébranlement, est appelée la **source** de propagation.

Le milieu propagateur, peut être unidimensionnel (corde élastique), bidimensionnel (surface d'un liquide) ou tridimensionnel (l'air ou tout autre fluide). Selon sa direction de propagation et celle du mouvement des points matériels du milieu propagateur, un ébranlement peut être **transversal** (la direction de la déformation est perpendiculaire à celle de la propagation) ou bien **longitudinal** (la direction de la déformation est parallèle à celle de la propagation).

La propagation d'un ébranlement est due à une **transmission d'énergie** d'un point du milieu propagateur vers d'autres **sans transport de matière**.

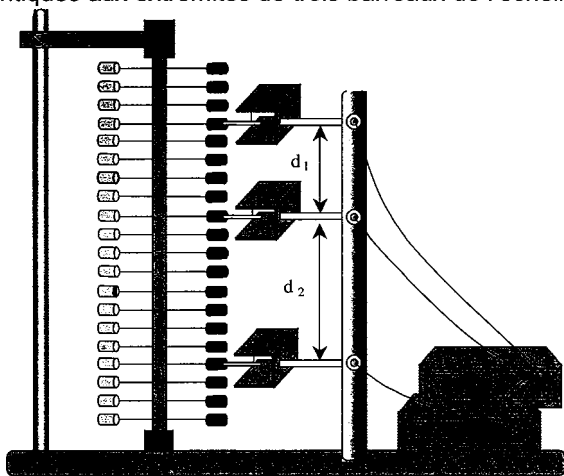
® Célérité de propagation d'un ébranlement

Fixons trois cartons identiques aux extrémités de trois barreaux de l'échelle de perroquet; devant les trois cartons on

installe trois capteurs branchés à deux chronomètre à affichage digital.

Faisons maintenant écarter le premier barreau de sa position d'équilibre pour provoquer un ébranlement transversal se propageant tout le long du ruban. Au cours de la propagation les deux

chronomètres affichent alors les temps mis par l'ébranlement pour se propager de la distance d_1 entre le premier et le second carton et de la distance d_2 entre le second et le troisième carton.



Résultats

$d \text{ (m)}$	0,3	0,5
$\Delta t \text{ (s)}$	1,223	2,036
$c = \frac{d}{\Delta t} \text{ (m.s}^{-1}\text{)}$	0,245	0,245

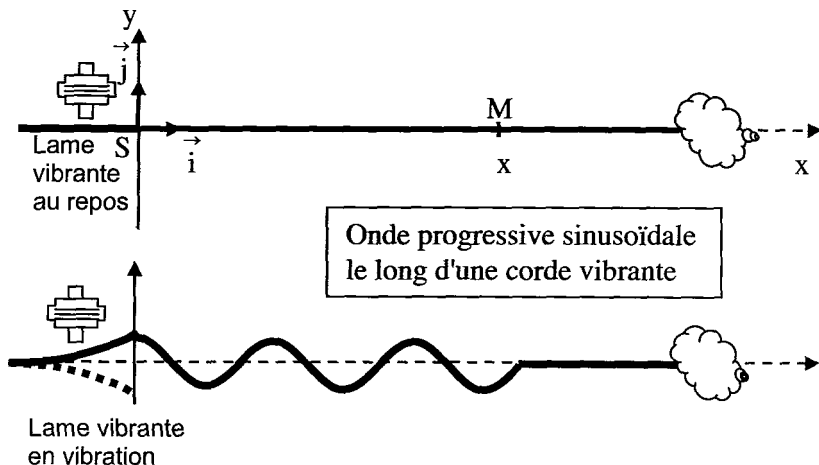
Conclusion : la célérité de propagation d'un ébranlement dans un milieu propageur homogène est constante .Nous venons de vérifier expérimentalement que la célérité de propagation d'un ébranlement dans un milieu élastique homogène est constante ; si on désigne par t le temps mis par l'ébranlement pour progresser de la distance x , alors sa vitesse ou

célérité de propagation est : $v = \frac{x}{t}$.

Cette célérité constante ne dépend ni de la forme de l'ébranlement , ni de son amplitude , ni de sens de propagation . Elle dépend seulement de la nature et des caractéristiques du milieu de propagation (tension , inertie , élasticité , dimension , ...) .

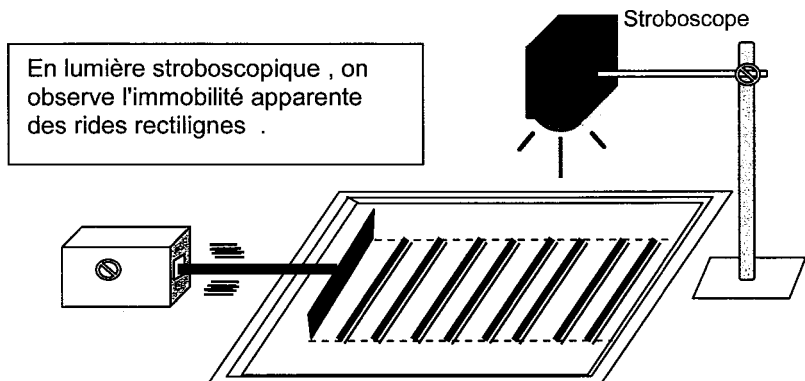
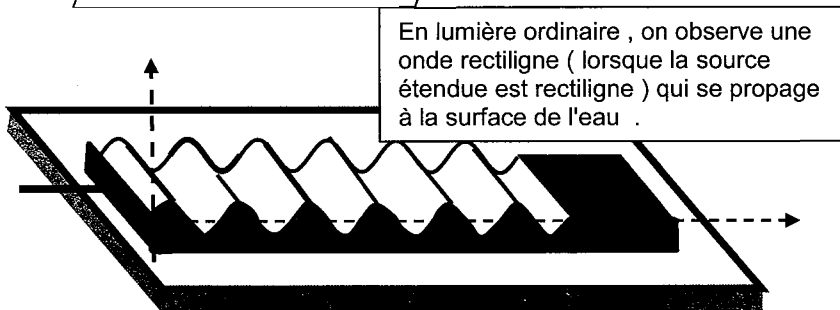
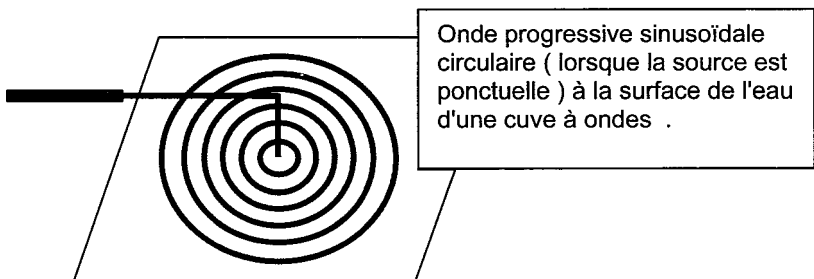
® Propagation d'une onde sinusoïdale

Les vibrations verticales imposées à l'extrémité d'une corde élastique tendue horizontalement , sont transmises aux différents points de celle-ci . Le phénomène de propagation des vibrations , constitue une onde progressive transversale .



® L'onde est dite sinusoïdale car la source S de vibration effectue un mouvement vibratoire rectiligne sinusoïdal ; son équation horaire de vibration s'écrit alors : $y_s(t) = Y_m \sin \left(2\pi \frac{t}{T} + \varphi_s \right)$

Au cours de la propagation d'une onde transversale sinusoïdale le long d'une corde élastique , chacun des points de cette corde (à part l'extrémité fixe) vibre verticalement et sinusoïdalement avec la même amplitude que la source (en négligeant l'amortissement) .



Ⓡ **La double périodicité de l'onde**

La propagation d'une onde est caractérisée par deux périodicités à la fois : Une périodicité dans le temps, appelée période temporelle, c'est la période de vibration de la source.

Une périodicité dans l'espace, appelée période spatiale notée λ et appelée **la longueur d'onde**, qui dépend de la source de vibrations et du milieu propagateur : c'est la distance parcourue par l'onde pendant une durée de temps égale à la période temporelle T .

$$\lambda = v \cdot T = \frac{v}{N} \text{ où } N \text{ est la fréquence de vibration de la source.}$$

Ⓡ **Principe de propagation**

Au cours de la propagation d'une onde sinusoïdale entretenue le long d'une corde élastique, tout point M de la corde, d'abscisse x par rapport à la source, vibre sinusoïdalement avec une période T égale à celle de la source S , mais après un certain retard horaire $\theta = x / v$, ce qui en résulte une phase initiale dont la valeur dépend de l'abscisse x de M par rapport à la source S . Ceci, constitue le principe de propagation, que l'on traduit par l'équation : $y_M(t) = y_S(t - \theta)$,

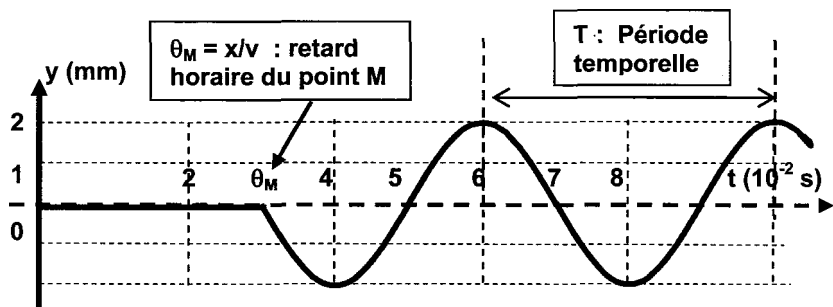
Ⓡ **Equation horaire de vibration d'un point M quelconque**

L'équation horaire de vibration du point M s'écrit :

$$y_M(t) = Y_m \sin \left(2\pi \frac{t}{T} + \varphi_S - \frac{2\pi x}{\lambda} \right).$$

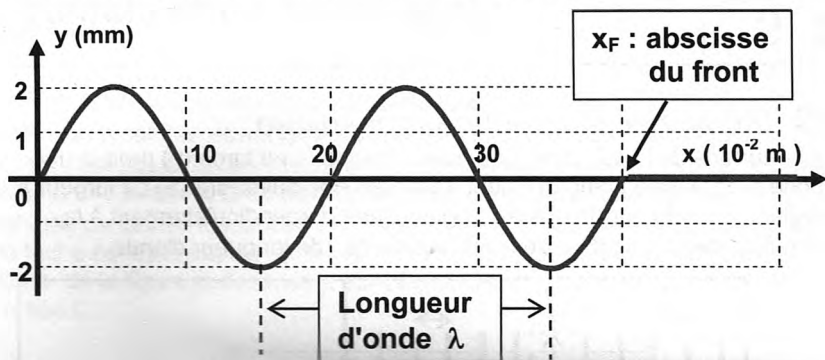
Ⓡ **Sinusoïde des temps ou diagramme du mouvement d'un point M du milieu propagateur.**

C'est la courbe représentative de $y_M(t)$ pour un point M d'abscisse x fixée.



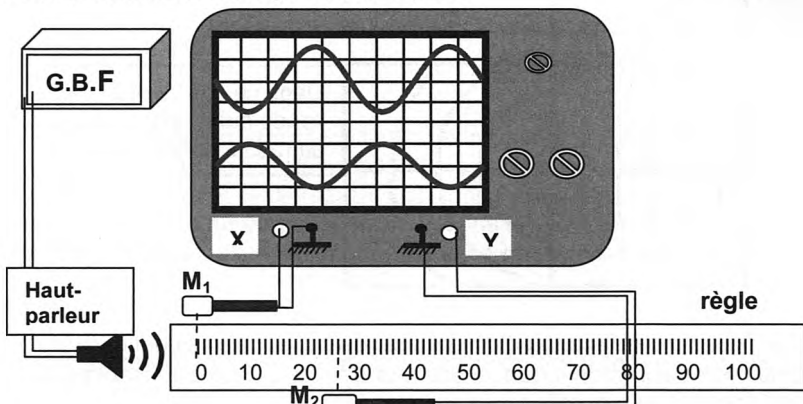
Ⓡ **Sinusoïde des espaces ou image du milieu propagateur à une date t fixée.**

C'est la courbe représentative de la fonction $y_{t_0}(x)$ à une date t_0 fixée .



- Deux points M et N vibrent en phase ($\Delta\varphi = 2k\pi$) $\Rightarrow |x_M - x_N| = k\lambda$
- Deux points M et N vibrent en opposition de phase :
($\Delta\varphi = (2k + 1)\pi$) $\Rightarrow |x_M - x_N| = (k + 1/2)\lambda$
- Deux points M et N vibrent en quadrature de phase :
($\Delta\varphi = (k + 1/2)\pi$) $\Rightarrow |x_M - x_N| = (k + 1/4)\lambda$

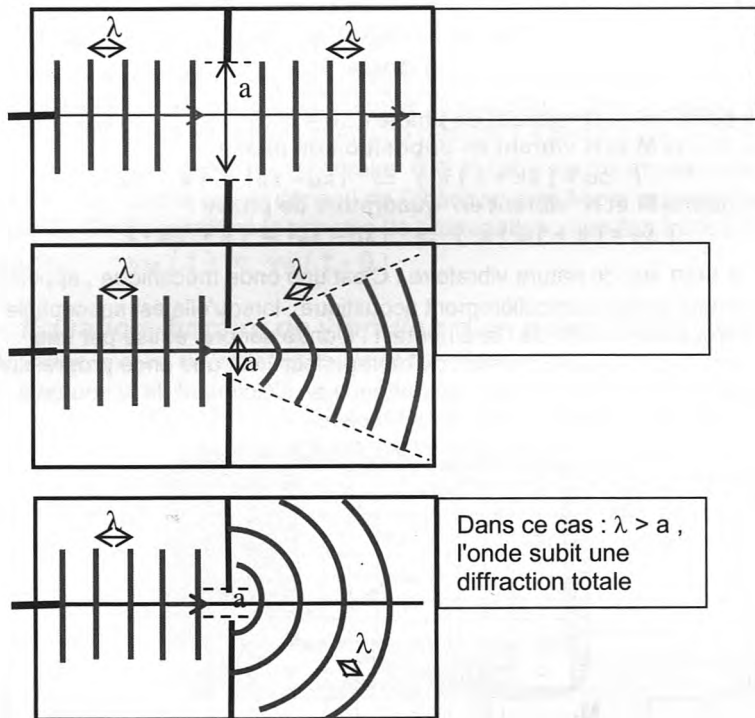
® **Le son** est de nature vibratoire . C'est une onde mécanique , appelée onde sonore et plus particulièrement acoustique , lorsqu'elle est susceptible d'être perçue par l'oreille de l'être humain . L'onde sonore émise par une source ponctuelle (approximation du haut-parleur) est une onde progressive longitudinale et sphérique mais qui s'atténue en s'éloignant de la source à cause de la dilution de l'énergie dans l'espace .



La célérité du son dans l'air dans les conditions normales est constante de valeur environ : $v = 340 \text{ m.s}^{-1}$.

® Diffraction d'une onde mécanique

A la surface de l'eau, dans une cuve à ondes, une lame (L) produit une onde progressive plane qui vient traverser une ouverture (F) de largeur a réglable formée sur un obstacle rigide placé perpendiculairement à la direction de propagation de l'onde incidente, de longueur d'onde λ .



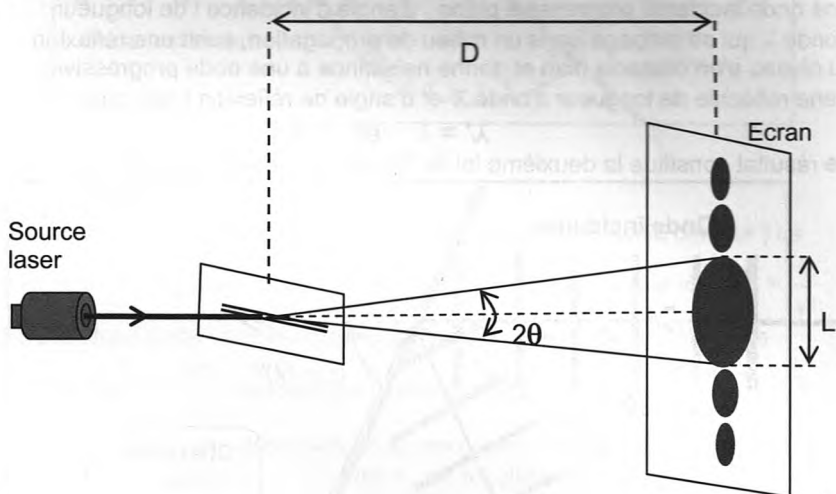
♦ Au niveau d'une fente ou d'un obstacle de largeur a plus petite ou de même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ , l'onde mécanique subit le phénomène de diffraction.

♦ La diffraction est la **modification du trajet** d'une onde, c'est-à-dire de sa direction de propagation, et par suite de sa forme au voisinage d'une fente ou d'un obstacle.

♦ En subissant la diffraction , une onde initialement plane se propage après franchissement de la fente ou de l'obstacle , suivant plusieurs directions situées de part et d'autre de la direction d'incidence .

® Diffraction d'une onde lumineuse

Un faisceau laser , émettant une radiation monochromatique de longueur d'onde λ , est placé devant une fente horizontale de largeur a . Sur un écran E placé à une distance D du plan de la fente , on observe une figure constituée de taches lumineuses . L'angle 2θ est l'écartement angulaire total de la tache centrale appelé aussi largeur angulaire de la tache centrale (voir schéma de la figure ci-dessous) . La largeur de la tache centrale sur l'écran est notée L .



♦ La figure de diffraction d'un rayon lumineux à travers une fente , ne peut être expliquée par le principe de propagation rectiligne de la lumière . Par rapprochement avec la diffraction d'une onde mécanique , la propagation de la lumière dans un milieu transparent ou dans le vide peut être considérée comme étant la propagation d'une onde appelée **onde lumineuse** .

On a bien : $\text{tg}\theta = \frac{L/2}{D}$,

Comme θ est angle très petit , alors on peut confondre : $\text{tg}\theta = \theta$ (en rad) .

Par conséquent : $\theta = \frac{L}{2D}$.

On montre que : $\theta = \frac{L}{2D} = \frac{\lambda}{a}$; on déduit alors : $L = \frac{2\lambda D}{a}$.

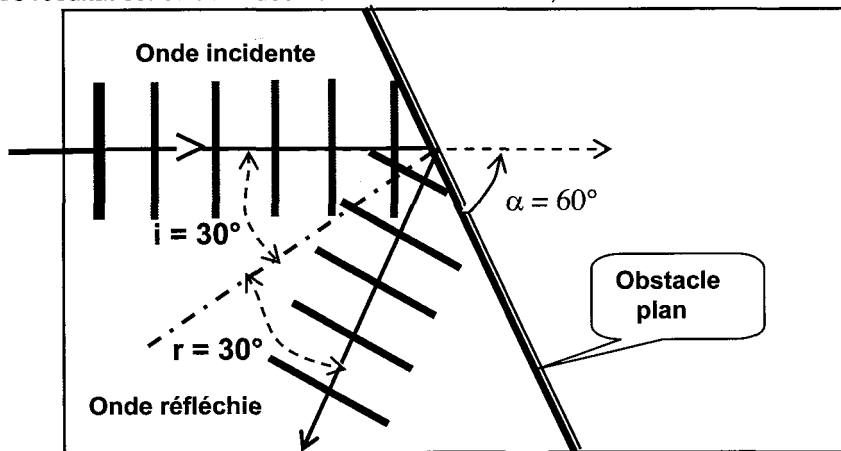
♦ Une onde mécanique ou lumineuse subit une diffraction à la rencontre d'une fente fine de largeur a ou au niveau d'un obstacle dont les dimensions sont convenables . Ce pendant , la perception du phénomène de diffraction de l'onde dépend du quotient $\frac{\lambda}{a}$: ce rapport est d'autant plus grand que la diffraction est plus perceptible .

® **La réflexion**

Une onde incidente progressive plane , d'angle d'incidence i de longueur d'onde λ qui se propage dans un milieu de propagation, subit une réflexion au niveau d'un obstacle plan et donne naissance à une onde progressive plane réfléchie de longueur d'onde λ' et d'angle de réflexion i' tels que :

$$\lambda' = \lambda \text{ et } i' = i .$$

Ce résultat constitue la deuxième loi de Descartes , relative à la réflexion .

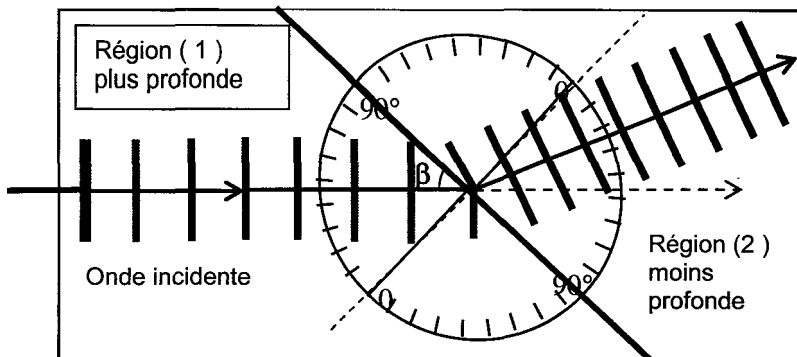


® **La réfraction**

♦ Au niveau de la surface de séparation de deux milieux de propagation , l'onde mécanique subit un changement de direction de propagation : c'est le phénomène de réfraction .

♦ La réfraction d'une onde mécanique se fait avec un changement de sa longueur d'onde λ .

- ♦ La réfraction d'une onde mécanique est régie par la relation de Descartes : $\lambda_1 \sin i_2 = \lambda_2 \cdot \sin i_1$ où λ_1 et λ_2 sont respectivement les longueurs d'onde de l'onde incidente et de l'onde réfléchie ; i_1 et i_2 sont respectivement l'angle d'incidence et l'angle de réfraction .



® La dispersion

- ♦ Chaque radiation lumineuse monochromatique (une seule couleur) de fréquence ν est caractérisée par une longueur d'onde dans le vide $\lambda_0 = \frac{c}{\nu}$.

En pénétrant dans un milieu transparent d'indice n où la célérité de la lumière est $v = \frac{c}{n}$, sa longueur d'onde devient : $\lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{c}{n \cdot \nu} = \frac{\lambda_0}{n}$.

- ♦ Le phénomène de dispersion de la lumière est la variation de sa célérité v dans un milieu transparent d'indice n , en fonction de fréquence ν .

Ainsi , la déviation d'une radiation lumineuse monochromatique par un prisme en verre d'indice n dépend de sa fréquence ν .

- ♦ Tout milieu transparent d'indice de réfraction n , où la célérité d'une radiation lumineuse dépend de sa fréquence est appelé milieu dispersif .

♦ D'une façon générale , on appellera milieu dispersif pour une onde mécanique ou lumineuse de fréquence N (ou ν) , tout milieu où la célérité v de cette onde ne dépend pas uniquement des propriétés du milieu de propagation , mais dépend aussi de la fréquence N (ou ν) de l'onde .

- ♦ Dans le cas contraire où la célérité v de l'onde est indépendante de la fréquence N (ou ν) , le milieu est dit non dispersif .

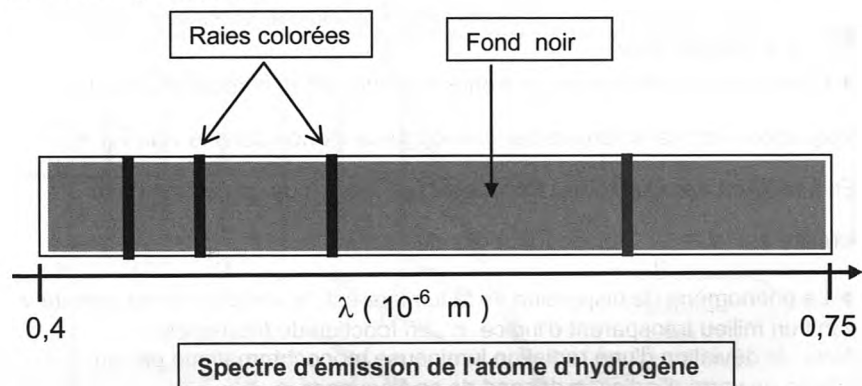
® Quantification de l'énergie de l'atome

L'énergie d'un atome est **quantifiée**, cela signifie qu'elle ne peut prendre que des valeurs discrètes caractéristiques de l'atome. Chacune d'entre elles représente alors un **niveau d'énergie** E_n .

Dans son **état fondamental**, un atome est au plus bas niveau d'énergie. Grâce à un apport d'énergie de l'extérieur, un atome peut se trouver dans un **état excité**.

® Spectre d'émission et spectre d'absorption

L'ensemble des raies colorées constituant la lumière émise par un atome constitue son spectre d'émission. Le spectre d'émission est caractéristique de l'atome qui l'a produit



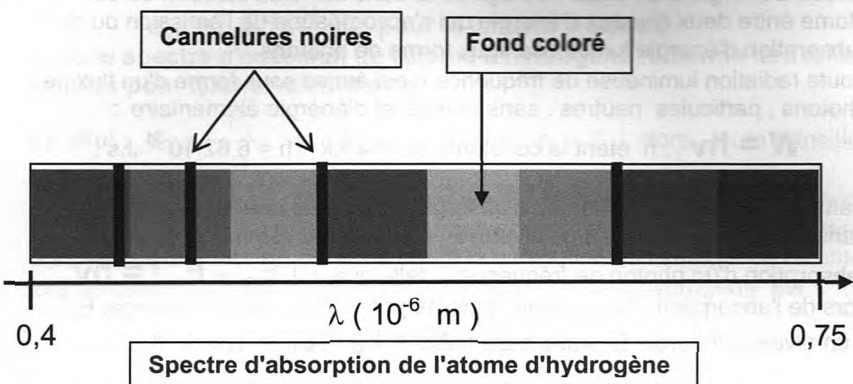
Les atomes d'un élément chimique qui émettent de la lumière sont également capables d'en absorber.

Enregistrer le spectre d'absorption d'un atome, c'est enregistrer les différentes longueurs d'onde absorbées par cet atome lorsqu'il reçoit de la lumière blanche.

Par conséquent, le spectre d'absorption atomique d'un élément chimique est le spectre continu de la lumière blanche qui lui manque les raies correspondant aux radiations absorbées par les atomes de cet élément chimique.

Les cannelures d'un spectre d'absorption sont superposables aux raies du spectre d'émission du même élément chimique.

Le spectre d'émission ou d'absorption constitue « la carte d'identité » de l'élément chimique .

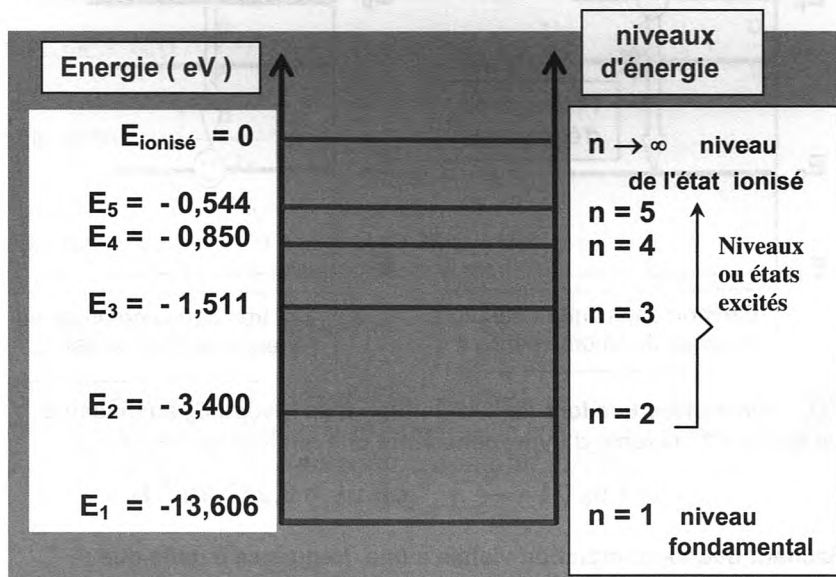


® Niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène

L'énergie quantifiée de l'atome d'hydrogène est donnée par l'expression :

$$E_n = - \frac{E_0}{n^2} \text{ en eV, avec } n \text{ nombre entier supérieur ou égal à } 1 \text{ et } E_0 \text{ est}$$

une constante $E_0 = 13,6 \text{ eV}$



® On appelle **transition atomique** tout passage de l'atome d'un niveau d'énergie à un autre . Il s'agit de la transition d'un électron de cet atome entre deux niveaux d'énergie qui s'accompagne de l'émission ou de l'absorption d'énergie lumineuse sous forme de photons .

Toute radiation lumineuse de fréquence ν est émise sous forme d'un flux de photons , particules neutres , sans masse et d'énergie élémentaire :

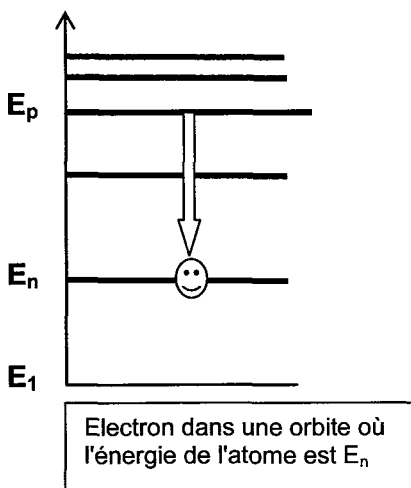
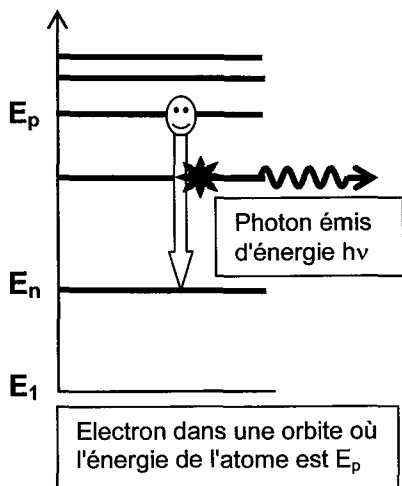
$$W = h\nu , \text{ h étant la constante de Planck : } h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s .}$$

Dans un spectre d'émission ou d'absorption , chaque raie représente une transition d'un niveau E_p à un niveau E_n produite par l'émission ou

l'absorption d'un photon de fréquence ν telle que : $| E_p - E_n | = h\nu$.

Lors de l'absorption d'un photon , l'atome passe d'un niveau d'énergie E_n à un niveau d'énergie E_p supérieure : $\Delta E = E_p - E_n = h\nu > 0$.

Lors de l'émission d'un photon , l'atome passe d'un niveau d'énergie E_p à un niveau d'énergie E_n inférieure : $\Delta E = E_n - E_p = - h\nu < 0$.



@ On montre que lors de la transition d'un niveau E_p au niveau E_2 tel que $p > 2$, l'atome d'hydrogène émet une lumière de fréquence :

$$\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{4}{p^2} \right) , \text{ où } \nu_0 = 8,217 \cdot 10^{14} \text{ Hz .}$$

Sachant que toute radiation visible a une fréquence ν telle que :

$$\nu_r \leq \nu \leq \nu_{vi}$$

où : $\nu_r = 4.10^{14}$ Hz pour la lumière rouge

$\nu_{vi} = 7,5.10^{14}$ Hz pour la lumière violette ,

alors le spectre d'émission de l'atome d'hydrogène renferme des raies visibles pour quatre valeurs de p .

En effet : $E_2 = -\frac{E_0}{4}$ et $E_p = -\frac{E_0}{p^2}$ avec $p > 2$, alors , toute transition

de l'atome d'un niveau d'énergie supérieur E_p au niveau d'énergie inférieur E_2 s'accompagne d'une émission d'un photon correspondant à une lumière précise ; cette émission est alors due à la diminution de l'énergie de l'atome lors de cette transition . La lumière émise par l'atome d'hydrogène est :

$$W_{ph} = E_p - E_2 , \quad \text{soit : } h\nu = -\frac{E_0}{p^2} + \frac{E_0}{4}$$

$$\text{d'où : } \nu = \frac{E_0}{4h} \left(1 - \frac{4}{p^2}\right) , \quad \text{ou encore : } \nu = \nu_0 \left(1 - \frac{4}{p^2}\right) .$$

$$\text{avec : } \nu_0 = \frac{E_0}{4h} = \frac{13,6 \times 1,6.10^{-19}}{4 \times 6,62.10^{-34}} = 8,217.10^{14} \text{ Hz} .$$

Pour qu'une raie soit visible , il faut que : $\nu_R \leq \nu \leq \nu_{vi}$,

$$\text{soit : } \nu_R \leq \nu_0 \left(1 - \frac{4}{p^2}\right) \leq \nu_{vi} , \quad \text{c'est-à-dire : } 1 - \frac{\nu_{vi}}{\nu_0} \leq \frac{4}{p^2} \leq 1 - \frac{\nu_R}{\nu_0} ,$$

$$\text{puis enfin : } \sqrt{\frac{4}{1 - \frac{\nu_R}{\nu_0}}} \leq p \leq \sqrt{\frac{4}{1 - \frac{\nu_{vi}}{\nu_0}}} .$$

App. numérique : $2,79 \leq p \leq 6,77$ alors $p \in \{3 ; 4 ; 5 ; 6\}$

Et par conséquent , il n'existe que quatre radiations visibles émises par

l'atome d'hydrogène de fréquences : $\nu = \nu_0 \left(1 - \frac{4}{p^2}\right) .$

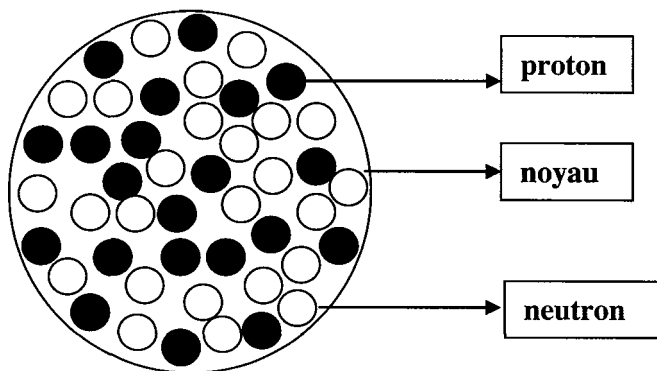
Ⓜ **Energie d'ionisation d'un atome**

C'est par définition , **l'énergie minimale** que doit absorber un atome pour passer de **son état fondamental** à **son état ionisé** .

A - Le noyau atomique et sa représentation symbolique

® Constitution du noyau .

Les constituants du noyau atomique sont les protons et les neutrons : on les appelle nucléons .



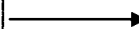
Le nombre de nucléons d'un noyau porte le nom de **nombre de masse** ; on le symbolise par **A** .

A : nombre de masse
 A = nombre de nucléons
 = protons + neutrons



A

X : symbole de l'élément chimique



Z

Z : nombre de charge
 Ou numéro atomique
 Z = nombre de protons



Représentation symbolique d'un noyau atomique ou nucléide

Le nombre de protons d'un noyau est désigné par **Z** qui s'appelle le **nombre de charge** (ou numéro atomique) du noyau . Celui-ci représente également le nombre d'électrons de l'atome .

Le nombre de neutrons d'un noyau s'obtient par différence : $N = A - Z$.

La représentation symbolique d'un noyau est : ${}^A_Z X$.

Ⓡ **Éléments , nucléides , isotopes** .

L'élément chimique :

Un élément chimique est l'ensemble des atomes caractérisés par une même valeur du nombre de charge Z .

L'ensemble des atomes pour lesquels $Z = 8$ constitue l'élément oxygène **O** ; le nombre de charge $Z = 6$ caractérise l'élément carbone **C** . Chaque élément chimique est désigné par un symbole ; il existe actuellement 109 éléments connus .

Le nucléide :

Un nucléide est l'ensemble des atomes caractérisés par des valeurs déterminées du nombre de charge Z et du nombre de masse A .

Exemples : ${}^1_1\text{H}$; ${}^{12}_6\text{C}$; ${}^{14}_7\text{N}$; ${}^{16}_8\text{O}$; ${}^{236}_{93}\text{U}$.

Les isotopes d'un élément :

Les isotopes d'un élément sont les nucléides caractérisés par une même valeur du nombre de charge Z .

Exemples : Les isotopes d'hydrogène :

${}^1_1\text{H}$; ${}^2_1\text{H}$ (noté D : deutérium) ; ${}^3_1\text{H}$ (noté T : tritium)

Les isotopes du carbone : ${}^{12}_6\text{C}$; ${}^{13}_6\text{C}$; ${}^{14}_6\text{C}$.

Ⓡ **Les propriétés des nucléons et du noyau ; définition de l'unité de masse atomique** .

Le neutron est électriquement neutre .

Le proton est chargé positivement ; sa charge est égale à la charge élémentaire e . Soit : $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

Définition : L'unité de masse atomique u est la fraction $\frac{1}{12}$ de la

masse de l'atome de carbone ${}^{12}_6\text{C}$. Il vient donc :

$$1 u = \frac{1}{12} \times \frac{12 \cdot 10^{-3}}{N} = \frac{10^{-3}}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,66 \cdot 10^{-27} \text{ kg} .$$

$$m_p = 1,67265 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,0072765 u$$

$$m_n = 1,67496 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,008665 u .$$

On constate que $m_p \approx m_n \approx 1 u$.

Ⓜ **Le principe d'équivalence masse-énergie d'Albert Einstein .**

Dans sa théorie de la relativité restreinte (1905), Albert Einstein a montré que la masse est une forme de l'énergie . Cela signifie que tout corps au repos dans un référentiel donné possède du seul fait de sa masse m , une énergie potentielle appelée énergie de masse donnée par la relation :

$E = mc^2$ où c est la célérité de la lumière dans le vide , $c = 3.10^8 \text{ m.s}^{-1}$. C'est la fameuse relation d'Einstein traduisant l'équivalence entre masse et énergie .

Ⓜ **Expressions des masses en MeV/c^2 .**

Raisonnons sur un proton .

Sa masse vaut : $m_p = 1,67.10^{-27} \text{ kg}$.

On peut calculer son énergie de masse en joules , puis en MeV .

$$E = m_p.c^2 = 1,67.10^{-27} \times (3.10^8)^2 ; \text{ soit : } E = 1,5.10^{-10} \text{ J} .$$

Oo , puisque $1 \text{ MeV} = 1,6.10^{-13} \text{ J}$: $E = 939 \text{ MeV}$.

Et , il est équivalent de dire que : $m_p.c^2 = 939 \text{ MeV}$,
ou que : $m_p = 939 \text{ MeV}/c^2$.

Les masses des particules peuvent être exprimées en MeV/c^2 .

Une particule dont la masse vaut $x \text{ MeV}/c^2$ possède une énergie de masse égale à $x \text{ MeV}$.

Ⓜ **Le défaut de masse Δm d'un noyau atomique** est égal à la somme des masses de ses nucléons , pris séparément et au repos , diminué de la masse du noyau :

$$\Delta m \left({}^A_Z X \right) = Z.m_p + (A - Z).m_n - m_X .$$

La masse d'un noyau est toujours inférieure à la somme des masses des nucléons qui le constituent , pris séparément .

Ⓜ **L'énergie de liaison d'un noyau , notée E_L** , est l'énergie qu'il faut fournir à un noyau pris au repos pour le dissocier en nucléons isolés et immobiles .

L'énergie de liaison d'un noyau est une traduction énergétique de son défaut de masse : $E_L = \Delta m.c^2 = [Z.m_p + (A - Z).m_n - m_X].c^2$.

Ⓡ **L'énergie de liaison par nucléon d'un noyau ${}^A_Z X$ est**

le quotient de l'énergie de liaison E_L par le nombre de masse A :

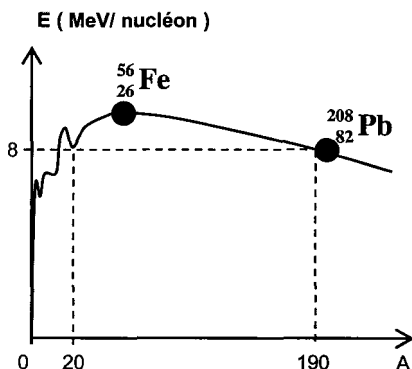
$$E = \frac{E_L}{A}$$

L'énergie de liaison par nucléon est l'énergie moyenne de liaison par nucléon. **La courbe d'Aston** permet d'illustrer la stabilité relative des noyaux.

Les noyaux lourds ($A > 180$) et les noyaux légers ($A < 20$) sont **instables**.

Les noyaux tels que : $20 < A < 180$ sont **stables**.

Les noyaux naturels les **plus stables** sont ceux de nombre de masse voisin de 60 : $7,8 \text{ MeV/nucléon} < E < 8,8 \text{ MeV/nucléon}$.



B - La radioactivité

Ⓡ **La radioactivité** est une transformation spontanée d'un noyau en un autre plus stable avec émission d'un rayonnement.

Un noyau radioactif, appelé également **radioélément**, est un noyau qui subit une réaction nucléaire spontanée pendant laquelle il se désintègre pour donner un autre noyau et éventuellement une ou plusieurs particules légères.

Ⓡ **Lois de conservation :**

Une réaction nucléaire spontanée peut être modélisée par une équation nucléaire qui obéit à deux lois de conservation :

Loi de conservation du nombre de masse total : $\sum A_i = \sum A_f$,

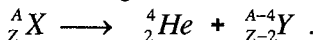
Loi de conservation du nombre de charge total : $\sum Z_i = \sum Z_f$.

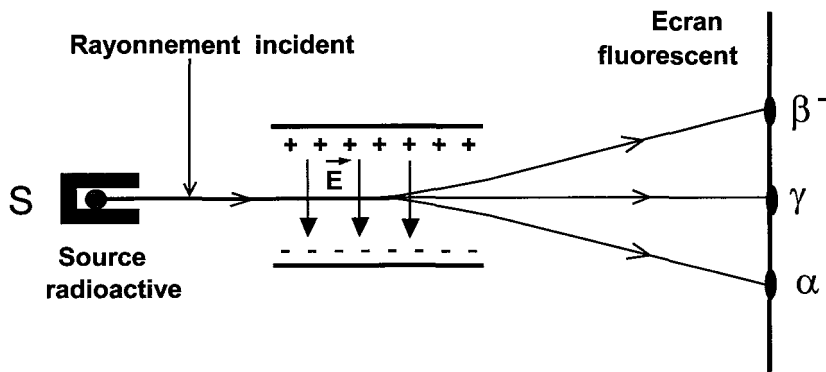
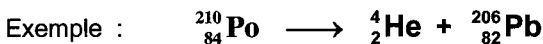
Ⓡ **Les différents types de radioactivité**

On distingue trois types de radioactivité :

* **La radioactivité α** (une particule α est un noyau d'hélium : ${}^4_2 He$)

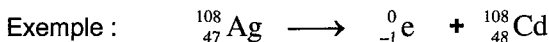
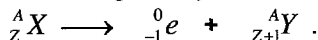
L'équation nucléaire de désintégration α s'écrit :



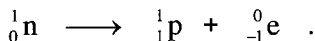


* **La radioactivité β^-** (une particule β^- est un électron ${}_{-1}^0e$)

L'équation nucléaire de désintégration β^- s'écrit :

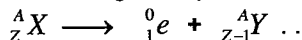


@ Aucun noyau ne possède des électrons , comment alors émet-il une particule β^- ? La cadmium ${}_{48}^{108}\text{Cd}$, possède un proton en plus mais un neutron en moins , ce qui signifie qu'à l'intérieur du noyau d'argent 108 , il se produit la transformation d'un neutron en un proton et un électron expulsé à l'extérieur du noyau :



* **La radioactivité β^+** (une particule β^+ est un positon ${}_1^0e$)

L'équation nucléaire de désintégration β^+ s'écrit :

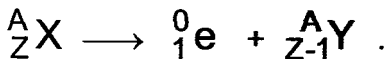


La radioactivité β^+ n'est pas naturelle , elle **est artificielle** .

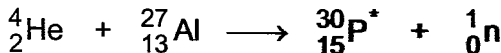
La radioactivité β^+ ne concerne que certains radioéléments artificiels (préparés préalablement dans les centrales nucléaires) , elle est caractéristique de noyaux comportant « trop de protons » .

La particule β^+ , prévue par Dirac , a été identifiée par Anderson en 1932 .

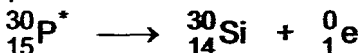
Dans une radioactivité β^+ , il y a **émission d'un positon** (0_1e).



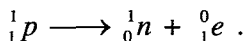
1^{ère} étape : préparation du noyau radioactif β^+ par réaction nucléaire provoquée :



2^{ème} étape : le phosphore ${}^{30}_{15}\text{P}^*$ ainsi préparé est un noyau artificiel, il subit la désintégration β^+ :

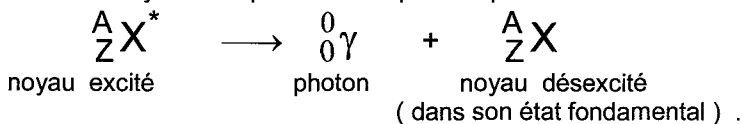


@ On explique l'émission d'un positon β^+ par le fait que le noyau ${}^{19}_9\text{F}$ a un proton au moins par rapport à ${}^{19}_{10}\text{Ne}$ mais un neutron en plus, il s'agit alors de la transformation à l'intérieur du noyau ${}^{19}_{10}\text{Ne}$, d'un proton en un neutron et un positon éjecté à l'extérieur :



* **L'émission γ** est un phénomène corrélatif qui se produit chaque fois qu'un noyau fils est obtenu à l'état excité (une particule γ est un photon noté ${}^0_0\gamma$, sans masse et sans charge).

La radioactivité γ accompagne les radioactivités α , β^- et β^+ . Elle est la conséquence de celles-ci et résulte de la désexcitation progressive du noyau fils qui libère un photon γ .



Ⓜ **La loi de désintégration ou de décroissance radioactive**

Soient N_0 et N les nombres de noyaux présents respectivement à la date $t=0$ et à la date t dans un échantillon radioactif. Le nombre de noyaux désintégrés ($-dN$) pendant l'intervalle de temps élémentaire dt est proportionnel à N et à dt .

On écrit alors : $-dN = Cte \times N \times dt$, avec : **$Cte = \lambda$** , appelée **la constante radioactive**. Il vient donc : $\frac{dN}{N} = -\lambda \cdot dt$

Après intégration : $\int \frac{dN}{N} = \int -\lambda \cdot dt$, on obtient : $\text{Log } N(t) = -\lambda \cdot t + \text{Cte}$,

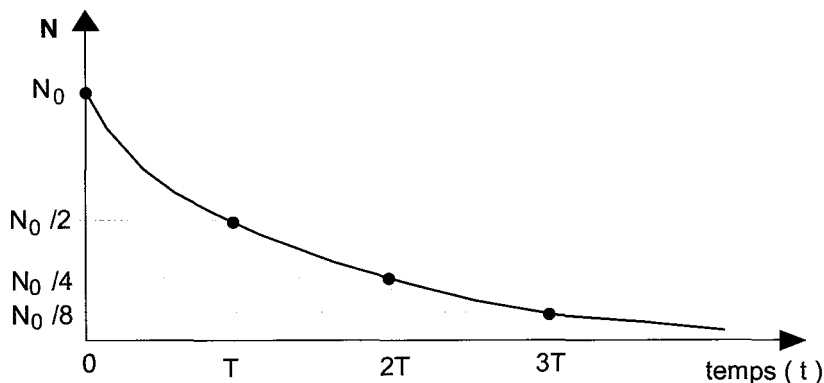
or à $t = 0$; $\text{Log } N(0) = \text{Cte} = \text{Log } N_0$;

d'où : **Log N - Log N₀ = -λ . t** ; puis : $\frac{N}{N_0} = e^{-\lambda t}$,

ou bien : **N (t) = N₀ . e^{-λt}**, c'est la loi de désintégration .

Ⓡ **La période ou demie-vie radioactive T** d'une substance radioactive est le temps au bout duquel, la moitié d'un échantillon, de cette substance, initialement présent, subit la désintégration .

$$T = \frac{\text{Log } 2}{\lambda}$$



Exemples de périodes :

Polonium 212 (Po : $3 \cdot 10^{-7}$ s) ; astate (At : $3,2 \cdot 10^{-2}$ s) ; radon (Rn : 55 s) ; thallium (Tl : 1,3 mn) ; plomb 214 (Pb : 27 mn) ; plomb 212 (Pb : 10,6 h) ; sodium 22 (Na : 2,6 ans) ; carbone 14 (C : $5,6 \cdot 10^{-3}$ ans) ; uranium 238 (U : $4,5 \cdot 10^9$ ans) .

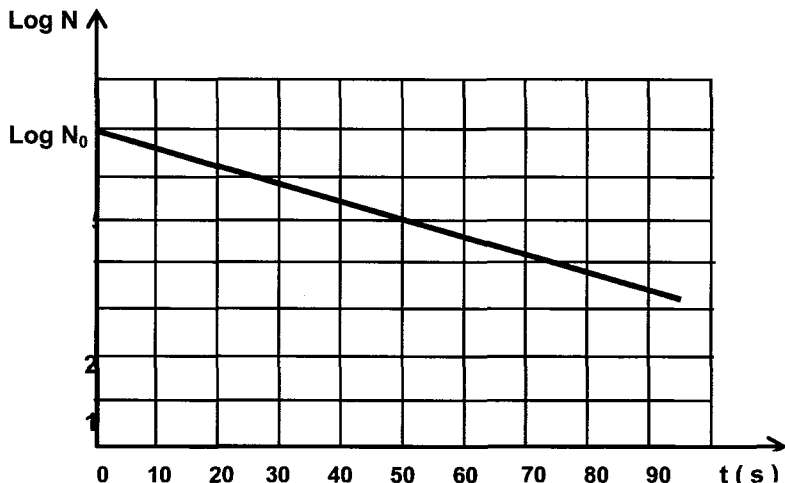
Ⓢ Si on donne la courbe de variation : **Log N = f (t)** ; cette courbe est toujours une droite décroissante d'équation : **Log N = b + a.t**
où : $b = \text{Log } N_0$ ordonnée à l'origine ,

et $a = \frac{\text{Log } N_2 - \text{Log } N_1}{t_2 - t_1}$ = pente de la droite .

Théoriquement , on a : **Log N = Log N₀ - λ . t** .

Par identification des deux relations graphique et théorique , on déduit :

$$-\lambda = a \quad , \text{ puis } : T = \frac{\text{Log} 2}{\lambda} \quad , \text{ soit } : T = \frac{-\text{Log} 2}{a}$$



Ⓡ **L'activité A d'une substance radioactive** est donnée par le nombre moyen de désintégrations par unité de temps :

$$A = \frac{-dN}{dt} = A_0 e^{-\lambda t} \quad \text{où } A_0 \text{ désigne l'activité à la date}$$

$t = 0$; $A_0 = \lambda N_0$ et $A = \lambda \cdot N$ (A est exprimée en becquerel : Bq) .
Un becquerel désigne une désintégration par seconde .

C – Les réactions nucléaires provoquées

Ⓡ Définition :

Il y a réaction nucléaire provoquée lorsque le choc d'un noyau projectile sur un noyau cible engendre de nombreux noyaux et particules légères .

Ⓡ **La fission nucléaire** : il y a fission d'un noyau lorsque le choc avec un neutron lent (de faible vitesse) le brise en d'autres noyaux plus légers accompagnés des particules légères .

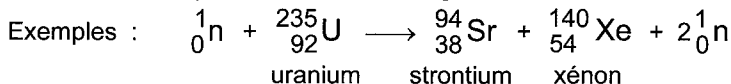
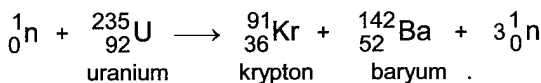
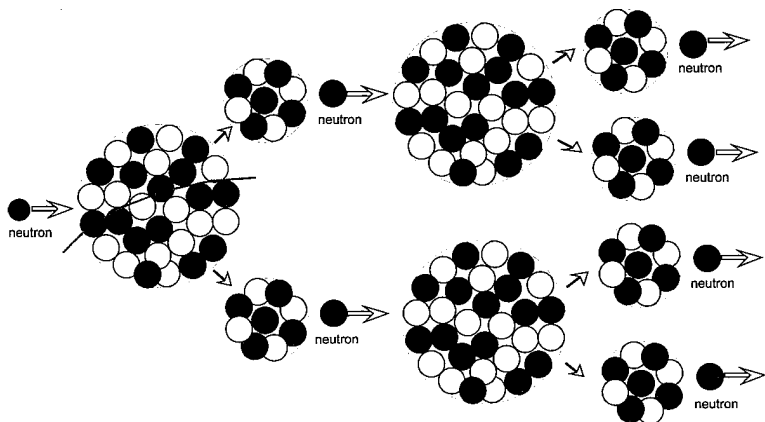
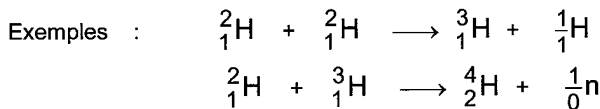
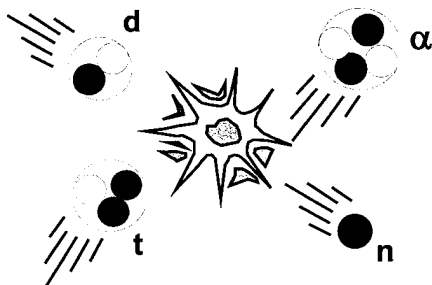


Schéma d'une fission nucléaire :



® **La fusion nucléaire :**

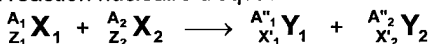
D'une façon générale, il y a fusion nucléaire lorsque deux noyaux légers s'unissent pour former un noyau plus lourd .



® **Energie nucléaire libérée :**

L'énergie libérée W , au cours d'une réaction nucléaire quelconque, est la conséquence d'une perte de masse .

Considérons la réaction nucléaire d'équation :



La perte de masse est : $\Delta m = (m_{X_1} + m_{X_2}) - (m_{Y_1} + m_{Y_2})$

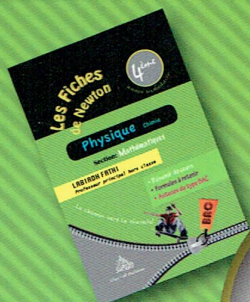
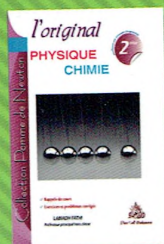
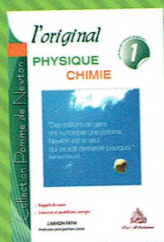
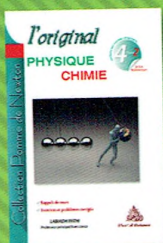
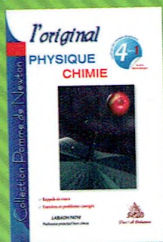
L'énergie libérée est :

$$W = \Delta m \cdot c^2 = [(m_{X_1} + m_{X_2}) - (m_{Y_1} + m_{Y_2})] \cdot c^2$$

Découvrez ! Dans la même collection

L'original Physique Chimie

Toutes les sections



Prix: 4,800^{dt}

978 - 9938 - 829 - 55 - 6



6192205201031

✉ 38, Rue Des Savants 1089 Tunisie.

☎ (+216) 71-333-195 ☎ (+216) 71 350 553 - 71 352 567 - 71 353 771

Email: oulama@sobbis.com.tn 🌐 www.al-oulama.com 📘 <http://www.facebook.com/oulamaa>