

Physique – Chimie

Exercices incontournables

BCPST 1^{ère} année

Isabelle Bruand

*professeur de physique-chimie en BCPST
au lycée Jean Rostand à Strasbourg.*

Loïc Lebrun

*professeur de physique-chimie en BCPST
au lycée Louis Pasteur à Lempdes.*

DUNOD

Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.

Le Code de la propriété intellectuelle du 1^{er} juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements

d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour

les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.

Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du

Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).



© Dunod, Paris, 2011
ISBN 978-2-10-057104-8

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

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

Table des matières

Partie 1 : Physique

Sous-partie 1

Électrocinétique

1	Régime continu	4
2	Régime transitoire	24
3	Régime libre	44
4	Régime sinusoïdaux forcés	51

Sous-partie 2

Mécanique

5	Dynamique du point matériel. Lois de Newton	66
6	Dynamique du point matériel. Aspect énergétique	82
7	Statique des fluides	98

Sous-partie 3

Thermodynamique

8	États et transformation de la matière	120
9	Bilan énergétique. Premier principe	139
10	Bilan d'entropie. Second principe	162
11	Machines thermiques	178

Sous-partie 4

Optique

12	Réfraction. Réflexion. Stigmatisme	192
13	Lentilles	211

Partie 2 : Chimie

Sous-partie 1

Atomistiques et édifices chimiques

14 Atomes	224
15 Liaisons	239
16 Liaisons intermoléculaires	252

Sous-partie 2

Solutions aqueuses

17 Couples acido-basiques	262
18 Dosages acido-basiques	282

Sous-partie 3

Cinétique chimique

19 Détermination d'ordres partiels et de constante de vitesse	300
20 Réactions complexes	319
21 Notion de mécanisme	332
22 Catalyse	345

Sous-partie 4

Chimie organique

23 Formules brutes. Formules développées	360
24 Alcènes	372
25 Dérivés monohalogénés des alcanes	382
26 Aldéhydes et cétone	393
27 Alcool	407

Sous-partie 5

Thermodynamique chimique


28 Application du premier principe à la chimie. Grandeurs de réactions	428
29 Évolution d'un système chimique à température et pression constante	438

Avant-propos



Cet ouvrage a été conçu pour les élèves de classes préparatoires BCPST afin qu'ils puissent s'assurer de maîtriser les notions abordées dans le cours de physique-chimie de 1^{re} année. Pour cela, des exercices inspirés de sujets de concours récents leur sont proposés.

Pour l'élève de première année, ce livre permet d'aborder les notions à connaître ainsi que les techniques de rédactions, de résolutions ou de calculs associées. Au sein de chaque chapitre, l'élève trouvera des exercices progressifs avec une solution entièrement décortiquée et expliquée étape par étape.

Pour l'élève de deuxième année, ce livre est le parfait compagnon lors des révisions aussi bien pour l'écrit que pour l'oral : dans chaque chapitre, des exercices, dont les corrigés sont très détaillés, permettent de s'assurer que les notions importantes sont maîtrisées et les pièges à éviter identifiés.

Pour chaque exercice, suite à l'énoncé (en fond gris), figure une liste des thèmes abordés, puis suit la correction. Pour cette dernière, nous avons choisi de séparer clairement la partie « réflexion » de la partie « rédaction », qui est signalée par la présence d'un liseré gris sur la gauche et d'un stylo-plume . La réflexion sur le

problème comprend l'analyse du sujet, l'utilisation des théorèmes, des formules, des points mathématiques. Cet ouvrage propose une rédaction qui ne saura être la seule possible, l'objectif principal est de réaliser une copie claire (un schéma explique souvent plus clairement qu'une dizaine de lignes de texte) et rigoureuse (il convient par exemple de toujours bien préciser les conditions d'application de tel ou tel théorème).

Dès qu'un exercice nécessite l'utilisation d'une méthode du cours nous l'avons rédigé sur un fond grisé et indiqué par un **Point méthode**. De même, la présence d'un piège ou d'une erreur à éviter est signalée par un . Enfin, les points importants sont désignés par des .

Ce livre a pour but d'aider les élèves de BCPST à s'approprier les différentes notions du programme de physique-chimie et à développer des automatismes qui leur permettront d'aborder avec davantage de sérénité les exercices proposés lors des interrogations orales et les sujets posés en devoirs surveillés ou aux écrits et oraux des concours.

Pour bien utiliser cet ouvrage :

Point méthode : Cet encadré vous indique une méthode du cours à maîtriser



Cet encadré met en avant un piège à éviter



Cet encadré vous indique un point important



Le stylo-plume vous signale l'étape de la rédaction finale.

Bon travail !

Les Auteurs

Partie 1

Physique

$$V_{\max} = \sqrt{2g(H+L) + \frac{mg^2}{k}}$$

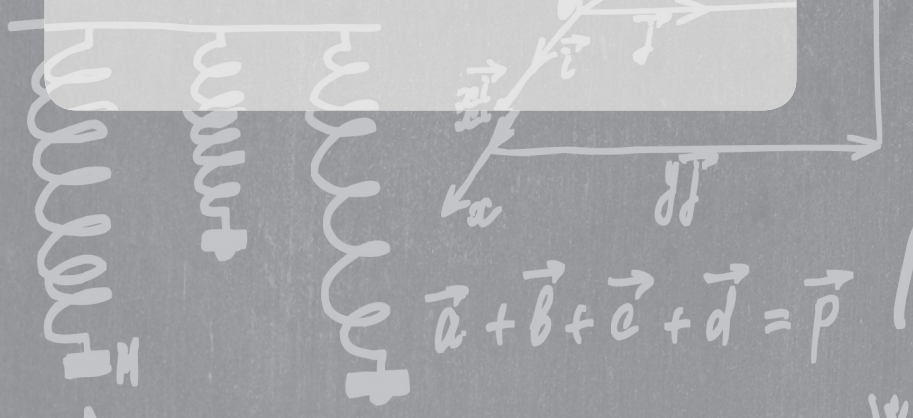
$$mg(H+L) = \frac{mV_{\max}^2}{2} + \frac{k\Delta x^2}{2} - mg\Delta x$$

$$mg = k\Delta x$$

$$mV_0 = (M+m)U; \quad U = \frac{mV_0}{M+m}$$

Électrocinétique

$$\alpha = \pm \arccos a + 2\pi n$$



$$A = \frac{mg}{k} \sqrt{1 + \frac{k}{M+m} \left(\frac{V_0}{g}\right)^2}$$

$$(M+m)g \pm \sqrt{[kx_0 - (M+m)g]^2 + k(M+m)V^2}$$

Régime continu

Exercice 1.1 : Lois de Kirchoff, simplification de circuit*

On s'intéresse au circuit électrique ci-dessous, alimenté par une source de tension de force électromotrice E :

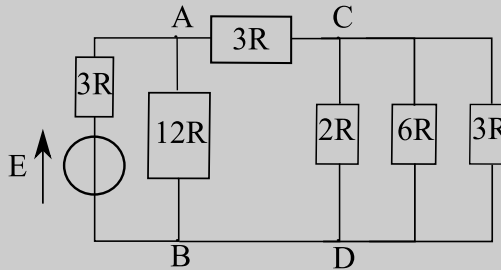


Figure 1

1. Donner l'expression de l'intensité du courant délivré par la source de tension en fonction de E et R . Faire l'application numérique.
2. Exprimer les tensions U_{AB} et U_{CD} en fonction de E et R . Préciser leur valeur.
3. Exprimer puis calculer l'intensité du courant traversant la résistance $6R$.

Données : $E = 3,0 \text{ V}$; $R = 1,0 \text{ k}\Omega$.

Dans cet exercice, il est demandé d'exprimer différentes intensités et tensions. Le circuit tel qu'il est présenté n'est pas simple, il conviendra de le simplifier.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les associations en série ou en parallèle de résistances ;
- la simplification de circuit ;
- l'utilisation correcte de la loi d'Ohm ;
- l'utilisation de la loi de Pouillet ;
- l'utilisation du diviseur de tension.

Point méthode : ne pas hésiter à faire un maximum de schémas.



1. Sur un schéma, introduisons tensions et intensités.

Point méthode : nous introduisons toutes celles qui semblent nécessaires : ici l'intensité traversant le générateur et les tensions U_{AB} et U_{CD} . On peut également introduire les tensions U_1 et U_2 , non demandées par l'énoncé mais utiles pour la compréhension du circuit.

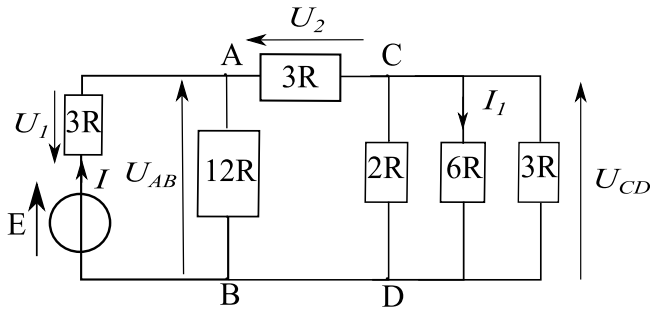


Figure 2



$I = \frac{E}{3R}$ est faux car E n'est pas la tension aux bornes de la résistance $3R$ voisine.

L'intensité cherchée est celle traversant la source de tension. La première étape est de simplifier au maximum la partie droite du circuit pour n'avoir qu'une seule maille faisant apparaître l'intensité cherchée. On pourra ensuite appliquer la loi de Pouillet.

Point méthode : pour simplifier le circuit, repérons les dipôles en série (traversés par une même tension) et ceux branchés en parallèle (possédant la même tension à leurs bornes).



La source de tension et la résistance voisine sont branchées en série ; les trois résistances de droite ($2R$, $6R$ et $3R$) ont toutes trois même tension U_{CD} et sont donc branchées en parallèle.

Les trois résistances en parallèle peuvent être remplacées par une résistance équivalente :

$$\frac{1}{R_{eq,1}} = \frac{1}{2R} + \frac{1}{6R} + \frac{1}{3R} = \frac{3}{6R} + \frac{1}{6R} + \frac{2}{6R} = \frac{6}{6R} = \frac{1}{R}$$



Ne pas écrire par analogie maladroite avec une association parallèle de deux résistances série ($R_{eq} = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$) : $R_{eq} = \frac{R_1 R_2 R_3}{R_1 + R_2 + R_3}$, qui est évidemment une expression fautive car inhomogène.

La résistance $12R$ n'est pas en parallèle avec les trois citées ci-dessus car sa tension (U_{AB}) est différente de la tension aux bornes des 3 autres (U_{CD}).



Le schéma équivalent est le suivant :

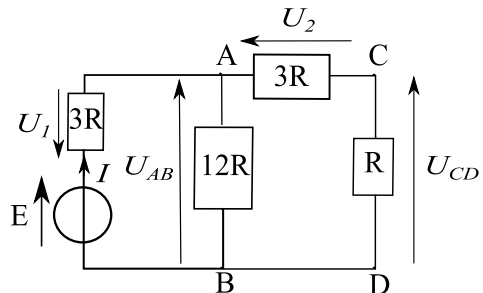


Figure 3

Nous pouvons à nouveau simplifier le circuit en associant les deux résistances $3R$ et R en série : $R_{eq,2} = 3R + R = 4R$. Dessinons le circuit associé :

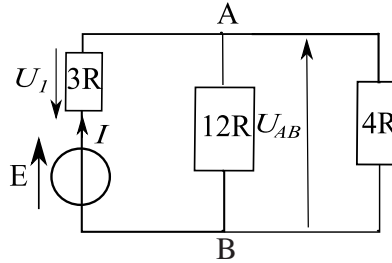


Figure 4

Nous constatons qu'à ce stade, deux grandeurs n'apparaissent plus : U_{CD} et U_2 .



Les résistances $12R$ et $4R$ sont associées en parallèle.

Voici deux façons pour trouver la résistance équivalente :



$$R_{eq,3} = \frac{12R \times 4R}{12R + 4R} = 3R$$

$$\frac{1}{R_{eq,3}} = \frac{1}{12R} + \frac{1}{4R} = \frac{1}{12R} + \frac{3}{12R} = \frac{4}{12R} = \frac{1}{3R}$$



Écrire $R_{eq,3} = \frac{1}{12R} + \frac{1}{4R}$ est faux car inhomogène.



Le schéma électrique obtenu est alors :

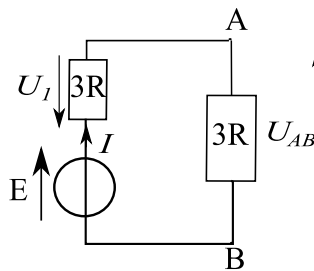


Figure 5

Il est inutile à ce stade de simplifier le circuit.



L'intensité I est obtenue en appliquant la loi de Pouillet.

Point méthode : la loi de Pouillet s'applique lorsque tous les dipôles sont en série.



Comme I et E ont été définis dans le même sens, on écrit :

$$I = \frac{E}{3R + 3R} = \frac{E}{6R}$$

Faisons l'application numérique :

$$I = \frac{3,0}{6 \times 1,0 \cdot 10^3} = 0,50 \cdot 10^{-3} \text{ A} = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mA}$$



Si l'intensité I a été choisie au préalable dans l'autre sens, l'expression obtenue est l'opposé de celle donnée ci-dessous et le calcul donne une intensité I négative. Dans ce cas, le sens réel du courant est opposé à celui choisi au départ.



2. La figure 5 permet de déterminer U_{AB} . Nous pouvons appliquer la loi d'Ohm :

$$U_{AB} = 3RI = 3R \times \frac{E}{6R} = \frac{E}{2} = \frac{3,0}{2} = 1,5 \text{ V}$$

Il est aussi possible de faire appel au diviseur de tension car les résistances $3R$ et $3R$ sont en série :

$$U_{AB} = \frac{3R}{3R + 3R} E = \frac{3R}{6R} E = \frac{1}{2} E$$

La figure ci-dessous équivalente à la figure 5 permet de visualiser d'une autre manière le diviseur de tension :

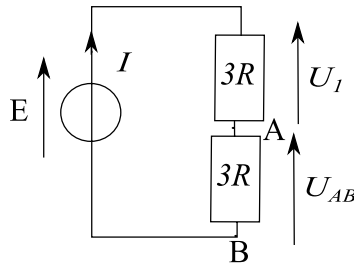


Figure 6



Pour déterminer U_{CD} , faisons appel à la figure 3 (circuit électrique le plus simple dans lequel apparaît encore U_{CD}) et appliquons le diviseur de tension :

$$U_{CD} = \frac{R}{R + 3R} U_{AB} = \frac{1}{4} \times \frac{1}{2} E = \frac{3,0}{8} = 0,37 \text{ V}$$

3. Grâce à la figure 2, on voit que la tension aux bornes de la résistance $6R$ est U_{CD} . Utilisons la loi d'Ohm pour déterminer l'intensité du courant traversant cette résistance :

$$I_1 = \frac{U_{CD}}{6R} = \frac{E}{8 \times 6R} = \frac{E}{48R} = \frac{3,0}{48 \times 1,0 \cdot 10^3}$$

$$I_1 = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ A} = 0,12 \text{ mA}$$

Exercice 1.2. Modélisation d'un conductimètre : Pont de Wheastone *

En chimie, un conductimètre mesure la résistance de la portion de solution comprise entre les électrodes de la cellule conductimétrique et il peut être modélisé par le montage électrique suivant, appelé Pont de Wheastone, alimenté par un générateur de f.e.m constante E :

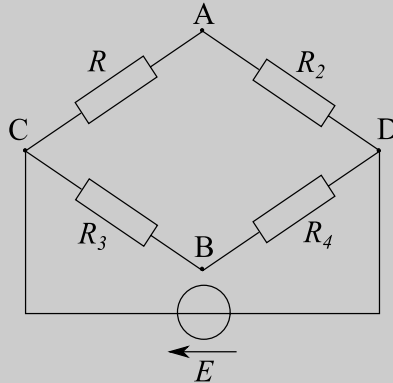


Figure 7

La résistance mesurée par la cellule conductimétrique vaut R . La résistance R_2 est une résistance variable tandis que les résistances R_3 et R_4 sont des résistances fixes. Le pont de Wheastone est dit équilibré lorsque la tension U_{AB} est nulle.

1. Déterminer la tension U_{AB} en fonction des résistances R , R_2 , R_3 et R_4 et de la fem E :

- a) en utilisant la loi d'additivité des tensions sur la figure 7 ;
- b) en appliquant à bon escient le diviseur de tension.

2. Lorsque l'on mesure la conductivité d'une solution, le conductimètre modifie la valeur de la résistance R_2 afin d'équilibrer le pont.

- a) À quelle condition le pont est-il équilibré ?
- b) Déterminer alors la résistance R . Faire l'application numérique avec $R_2 = 2 \text{ k}\Omega$, $R_3 = 100 \Omega$ et $R_4 = 30 \Omega$.

Dans cet exercice, il est demandé d'exprimer la tension entre deux branches distinctes d'un circuit. Le pont de Wheastone permet de déterminer une résistance inconnue.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'additivité des tensions ;
- l'utilisation du diviseur de tension.



1. Sur un schéma, introduisons tensions et intensités.

Point méthode : nous introduisons toutes celles qui semblent nécessaires : U_{AB} qui est la tension recherchée, les tensions U_{AD} , U_{BD} et U_{CD} utiles à la compréhension du circuit ainsi que les courants I , I' et I'' .

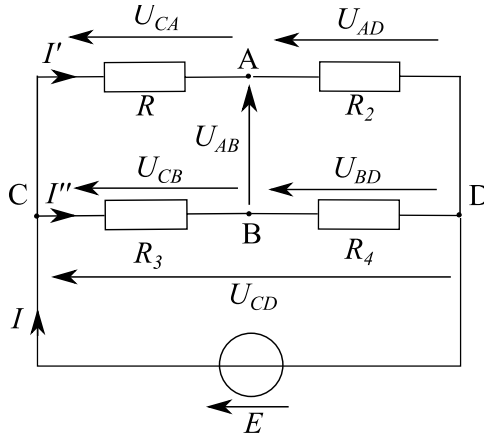


Figure 8



Il ne faut surtout pas simplifier le circuit en associant les résistances en série R et R_2 , de même pour R_3 et R_4 , car on perdrait alors les points A et B et donc la tension U_{AB} .

On ne peut pas obtenir la tension U_{AB} directement à l'aide d'une relation du cours, on va donc chercher à décomposer cette tension en fonction d'autres, dont on pourra facilement trouver les expressions.



a) D'après la loi d'additivité des tensions, on peut écrire :

$$U_{AB} = U_{AD} + U_{DB} = U_{AD} - U_{BD} \quad (1)$$

$$U_{CD} = U_{CA} + U_{AD} = E \quad (2)$$

$$U_{CD} = U_{CB} + U_{BD} = E \quad (3)$$

En effet, la figure 8 permet de voir que $U_{CD} = E$.

Nous allons chercher à exprimer les tensions U_{AD} et U_{BD} , tensions aux bornes de résistances, à l'aide de la loi d'Ohm.

Les résistances R et R_2 sont traversées par la même intensité I' .



Appliquons la loi d'Ohm : $U_{CA} = RI'$ et $U_{AD} = R_2I'$.

Ainsi : $U_{CD} = RI' + R_2I'$.



L'équation (2) s'écrit : $(R + R_2)I' = E$.

En combinant $U_{AD} = R_2 \times I'$ et (2), on obtient :

$$U_{CD} = E = (R + R_2) \frac{U_{AD}}{R_2}$$

$$\text{Donc : } U_{AD} = \frac{R_2}{R + R_2} E.$$

$$\text{Par analogie, on montre que } U_{BD} = \frac{R_4}{R_3 + R_4} \times E.$$

Il est inutile ici de refaire le raisonnement qui est tout à fait semblable au précédent : D'après la loi d'Ohm, $U_{CB} = R_3 I''$ et $U_{BD} = R_4 I''$. L'équation (3) devient : $(R_3 + R_4) I'' = E$. On fait le rapport membre à membre des équations $U_{BD} = R_4 I''$ et : $E = (R_3 + R_4) I''$: $\frac{U_{BD}}{E} = \frac{R_4}{R_3 + R_4}$. On trouve bien l'expression donnée plus haut.



L'équation (1) permet d'obtenir l'expression de la tension cherchée :

$$U_{AB} = \frac{R_2}{R + R_2} E - \frac{R_4}{R_3 + R_4} E = \left(\frac{R_2}{R + R_2} - \frac{R_4}{R_3 + R_4} \right) E$$

b)

Pour la seconde méthode, nous allons réécrire le circuit de départ.

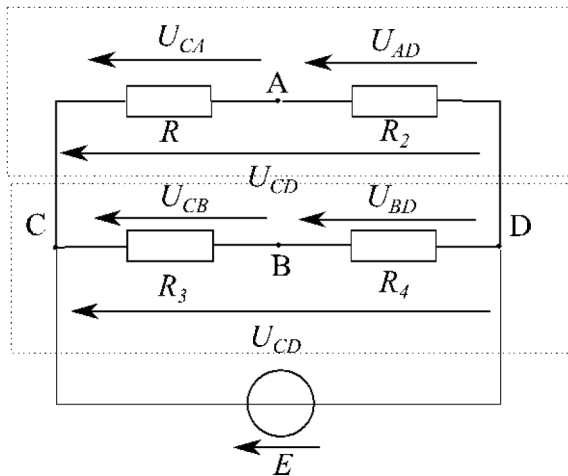


Figure 9



Nous pouvons faire appel au diviseur de tension (encadrés pointillés) :

$$U_{AD} = \frac{R_2}{R + R_2} U_{CD} \text{ et } U_{BD} = \frac{R_4}{R_3 + R_4} U_{CD}$$

De plus, $U_{CD} = E$.

D'après la loi d'additivité des tensions : $U_{AB} = U_{AD} - U_{BD}$.

Par conséquent :

$$U_{AB} = \frac{R_2}{R + R_2} E - \frac{R_4}{R_3 + R_4} E = \left(\frac{R_2}{R + R_2} - \frac{R_4}{R_3 + R_4} \right) E$$

2. a) Le pont est équilibré si et seulement si :

$$U_{AB} = 0 \Leftrightarrow \left(\frac{R_2}{R + R_2} - \frac{R_4}{R_3 + R_4} \right) E = 0$$

$E \neq 0$: le circuit possède une source de tension d'après l'énoncé.

On a donc :

$$\left(\frac{R_2}{R + R_2} - \frac{R_4}{R_3 + R_4} \right) = 0 \Leftrightarrow \frac{R_2}{R + R_2} = \frac{R_4}{R_3 + R_4}$$

$$R_2 \times (R_3 + R_4) = R_4 \times (R + R_2)$$

$$R_2 \times R_3 + R_2 \times R_4 = R_4 \times R + R_4 \times R_2$$

$$R_2 \times R_3 = R_4 \times R$$

b) Le pont est équilibré lorsque $R = \frac{R_2 \times R_3}{R_4}$.

Application numérique : $R = \frac{2 \times 100}{30} = 67 \text{ k}\Omega$.

Exercice 1.3. Générateurs équivalents, simplification de circuit **

On étudie le circuit électrique ci-dessous :

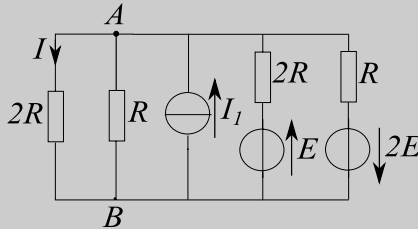


Figure 10

On souhaite déterminer l'intensité du courant I circulant dans la résistance $2R$.

1. Pour cela, dans un premier temps, à l'aide de l'équivalence entre modèles de Thévenin et de Norton, proposer des circuits simplifiés équivalents au circuit de la figure 10.
2. À l'aide d'un des circuits obtenus, appliquer la loi de Pouillet pour exprimer I .
3. Utiliser le diviseur de tension sur le circuit approprié afin de retrouver l'expression de I .
4. Reprendre la question précédente avec le diviseur de courant.
5. En appliquant le théorème de Millman sur le circuit de la figure 10, retrouver l'expression de I .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le passage entre le modèle de Thévenin (générateur de tension) et le modèle de Norton (générateur de courant) ;
- la simplification de circuit par association de dipôles (sources et résistances) ;
- l'utilisation de la loi de Pouillet ;
- l'utilisation du diviseur de tension et du diviseur de courant ;
- l'utilisation du théorème de Millman.



1. Nous utiliserons les abréviations courantes cem, courant électromoteur, et fem, force électromotrice.

L'intensité cherchée est celle traversant la résistance $2R$. La première étape est de simplifier au maximum la partie droite du circuit pour n'avoir qu'une seule maille faisant apparaître l'intensité cherchée. On pourra ensuite appliquer la loi de Pouillet.



Nous allons tout d'abord simplifier le circuit.

On repère dans le circuit de départ les deux générateurs de Thévenin. On les transforme en deux générateurs de Norton équivalents.

Point méthode : la représentation de Norton est adaptée lorsque les générateurs sont branchés en parallèle.

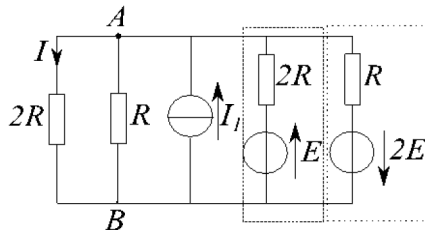


Figure 11

Le circuit équivalent est alors :

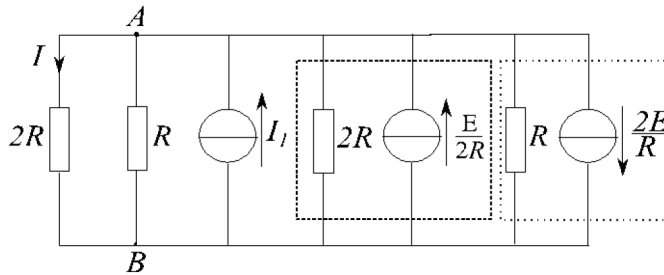


Figure 12



Pour une source idéale de courant, la flèche à côté de la source indique le cem (ce n'est donc en rien une tension). Lors du passage du modèle de Thévenin au modèle de Norton, le cem est orienté dans le même sens que la fem du générateur de tension modélisé.

Ici tous les dipôles sont branchés en parallèle. Nous allons redessiner les branches en parallèle en inversant certaines branches (cela ne change évidemment pas le circuit), afin de voir apparaître des associations parallèles de résistances, d'une part, et des associations parallèles de générateurs de courant, d'autre part.

Le schéma équivalent est alors le suivant :

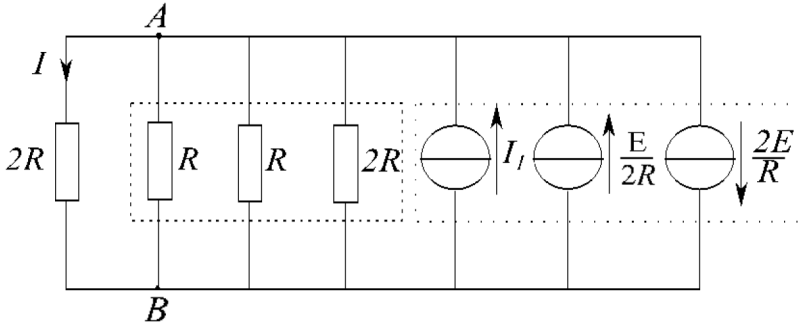


Figure 13



Il ne faut pas trop simplifier le circuit et garder la branche parcourue par l'intensité I cherchée.

Les trois résistances en parallèle peuvent être remplacées par une résistance équivalente :



$$\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{1}{2R} + \frac{1}{R} + \frac{1}{R} = \frac{1}{2R} + \frac{2}{R} = \frac{1}{2R} + \frac{4}{2R} = \frac{5}{2R} \Rightarrow R_{\text{eq}} = \frac{2R}{5}$$

Nous avons également une association en parallèle de trois générateurs idéaux de courant, les courants électromoteurs s'additionnent mais il faut faire attention à leur sens.



Le courant électromoteur résultant s'écrit :

$$I_{\text{eq}} = I_1 + \frac{E}{2R} - \frac{2E}{R} = I_1 - \frac{3E}{2R}$$

Dessignons le circuit associé :

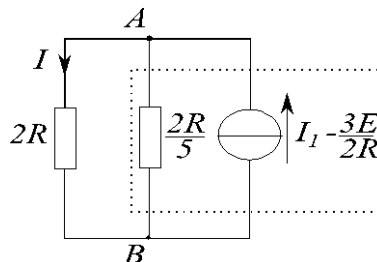


Figure 14



Arrivé à ce niveau, il ne faut surtout pas associer les deux dernières résistances en parallèle sinon on perdrait le courant I cherché. On ne doit toucher en aucun cas à la branche contenant la résistance $2R$.

Il faut maintenant transformer le générateur de courant en parallèle avec la résistance $\frac{2R}{5}$ en générateur de Thévenin équivalent.



Le générateur de Thévenin équivalent a pour fem :

$$E_{\text{eq}} = \frac{2R}{5} \left(I_1 - \frac{3E}{2R} \right) = \frac{2R \cdot I_1}{5} - \frac{3E}{5} = \frac{2R \cdot I_1 - 3E}{5}$$

Le schéma électrique obtenu est alors :

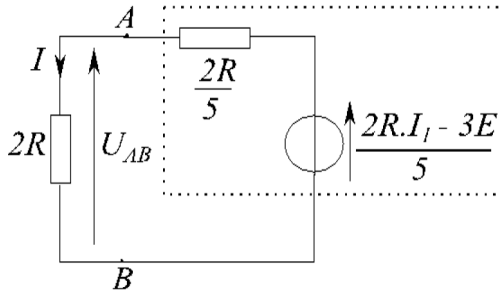


Figure 15

Nous sommes arrivés au circuit équivalent le plus simple. La tension aux bornes de la résistance $2R$ est U_{AB} .



2. L'intensité I est obtenue en appliquant la loi de Pouillet :

Point méthode : la loi de Pouillet s'applique lorsque tous les dipôles sont en série.



$$I = + \frac{\frac{2R \cdot I_1 - 3E}{5}}{2R + \frac{2R}{5}} = \frac{\frac{2R \cdot I_1 - 3E}{5}}{\frac{10R}{5} + \frac{2R}{5}} = \frac{\frac{2R \cdot I_1 - 3E}{5}}{\frac{12R}{5}} = \frac{2R \cdot I_1 - 3E}{12R}$$

I et E_{eq} ont été définis dans le même sens d'où le signe +.



$$I = \frac{2R \cdot I_1}{12R} - \frac{3E}{12R} = \frac{I_1}{6} - \frac{E}{4R}$$

Il faut toujours vérifier l'homogénéité du résultat final. Ici $\frac{E}{4R}$ est homogène à des $V \cdot \Omega^{-1}$, c'est-à-dire des ampères A.



3. La figure 15 permet de déterminer U_{AB} , tension aux bornes de la résistance $2R$, en y appliquant la formule du diviseur de tension :

$$U_{AB} = \frac{2R}{2R + \frac{2R}{5}} \times \frac{2R \cdot I_1 - 3E}{5} = 2R \frac{2R \cdot I_1 - 3E}{2R + \frac{2R}{5}}$$

Point méthode : pour appliquer le diviseur de tension, les résistances doivent être en série (c'est bien le cas de $2R$ et $\frac{2R}{5}$ dans la figure 15).



De plus, nous pouvons appliquer la loi d'Ohm : $U_{AB} = 2RI$.
En combinant ces deux expressions, on a donc :

$$I = \frac{U_{AB}}{2R} = \frac{\frac{2R \cdot I_1 - 3E}{5}}{2R + \frac{2R}{5}} = \frac{I_1}{6} - \frac{E}{4R}$$

4. Appliquons le diviseur de courant en utilisant la figure 14 :

$$\begin{aligned} I &= \frac{\frac{1}{2R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{2R}} \times \left(I_1 - \frac{3E}{2R} \right) = \frac{\frac{1}{2R}}{\frac{2}{2R}} \times \left(I_1 - \frac{3E}{2R} \right) \\ &= \frac{1}{2} \times \left(I_1 - \frac{3E}{2R} \right) \\ I &= \frac{I_1}{4} - \frac{3E}{4R} \end{aligned}$$

Point méthode : pour appliquer le diviseur de courant, les résistances doivent être en parallèle (c'est bien le cas de $2R$ et $\frac{2R}{5}$ dans la figure 14).



5. Redessinons le schéma de la figure 10.

Point méthode : avant d'appliquer le théorème de Millman, on repère les différents types de branches sur le circuit.

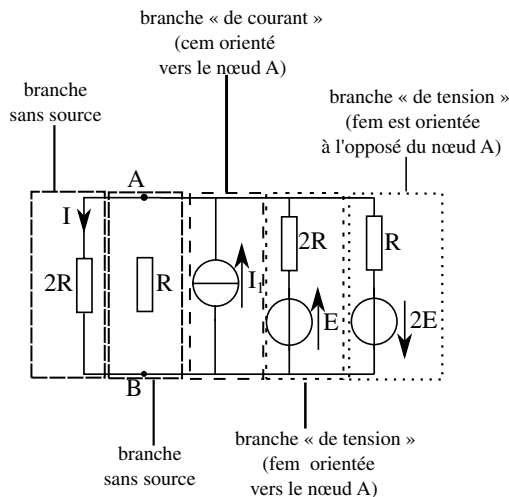


Figure 16

Point méthode : au numérateur dans le théorème de Millman, nous devons avoir des grandeurs homogènes à une intensité :

Branches sans source : $\frac{V_B}{2R}$ et $\frac{V_B}{R}$.

Branche de courant (cem orienté vers A) : $+I_1$.

Branche de tension (fem orientée vers A) : $+\frac{E}{2R} + \frac{V_B}{2R}$.

Branche de tension (fem orientée à l'opposé de A) : $-\frac{E}{R} + \frac{V_B}{R}$.

On remarque que les potentiels électriques V_B sont toujours précédés du signe +. Le signe – n'intervient qu'avec un cem ou une fem.



Appliquons le théorème de Millman au point A :

$$V_A = \frac{\frac{V_B}{2R} + \frac{V_B}{R} + I_1 + \frac{E}{2R} + \frac{V_B}{2R} - \frac{2E}{R} + \frac{V_B}{R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{R} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R}}$$

$$V_A = \frac{I_1 + \frac{E}{2R} - \frac{2E}{R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{R} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R}} + \frac{\frac{1}{2R} + \frac{1}{R} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{R} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R}} V_B$$

$$V_A = \frac{I_1 + \frac{E}{2R} - \frac{2E}{R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{R} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R}} + V_B$$

$$U_{AB} = V_A - V_B$$

$$U_{AB} = \frac{I_1 + \frac{E}{2R} - \frac{2E}{R}}{\frac{3}{R}} = \frac{I_1 - \frac{3E}{2R}}{\frac{5}{2R}}$$

D'après la loi d'Ohm : $U_{AB} = 2RI$ et ainsi, on retrouve bien :

$$I = \frac{U_{AB}}{2R} = \frac{1}{2R} \times \frac{I_1 - \frac{3E}{2R}}{\frac{3}{R}} = \frac{I_1}{6} - \frac{E}{4R}$$

Point méthode : pour appliquer le théorème de Millman, on peut poser **artificiellement** une masse en B (artificiellement car cette masse n'apparaît pas dans un montage réel).

On a alors $V_B = V_{\text{masse}} = 0$ V. L'application du théorème de Millman donne l'expression suivante :

$$V_A = \frac{I_1 + \frac{E}{2R} - \frac{2E}{R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{R} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R}}$$

De plus, $U_{AB} = V_A - V_B = V_A$ et $U_{AB} = 2RI$. On retombe sur l'expression précédente.

Exercice 1.4. Modèles Thévenin/Norton. Théorème de Millman ***

On considère le circuit ci-dessous :

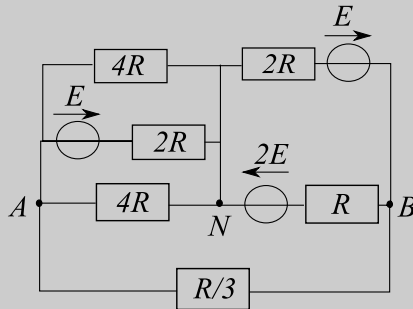


Figure 17

1. Donner les modèles de Norton du dipôle situé entre les bornes A et N et de celui situé entre N et B.
2. Préciser la force électromotrice et la résistance du générateur de Thévenin branché aux bornes de la résistance $\frac{R}{3}$.
3. Exprimer l'intensité I traversant la résistance $\frac{R}{3}$ en fonction de E et R .
4. Sur le circuit non simplifié de l'énoncé, placer artificiellement une masse en A, puis :
 - a) appliquer le théorème de Millman et donner une expression du potentiel électrique V_B au nœud B, en fonction de E , R et du potentiel électrique V_N au nœud N ;
 - b) appliquer le théorème de Millman et donner une expression du potentiel électrique V_N en fonction de E , R et V_B ;
 - c) déduire des expressions précédentes l'expression de V_B en fonction de E ;
 - d) retrouver l'expression de l'intensité I traversant la résistance $\frac{R}{3}$ en fonction de E et R .

Cet exercice propose d'exprimer l'intensité en utilisant deux méthodes différentes : la première repose sur des simplifications de circuit et la seconde utilise le théorème de Millman.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'équivalence des modèles de Thévenin et de Norton ;
- les associations série ou parallèle de dipôles (sources et résistances) ;
- la loi de Pouillet ;
- la loi des mailles ;
- le théorème de Millman.

Point méthode : ne pas hésiter à faire un maximum de circuits équivalents.

Dans le circuit étudié, il convient de repérer dans un premier temps les associations série (même intensité parcourant des dipôles en série) et les associations en parallèle (tension commune aux dipôles qui possèdent donc les mêmes bornes).

Trois branches ont en commun les bornes A et N , elles sont donc en parallèle.

Les deux branches ayant en commun les bornes N et B sont également en parallèle.



1. Nous allons redessiner les branches en parallèle en inversant certaines branches (cela ne change évidemment pas le circuit), afin de voir apparaître des associations parallèles de résistances :

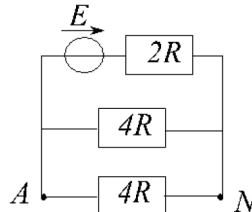


Figure 18

Simplifions la partie du circuit comprise entre A et N .

Nous pouvons à la fois utiliser l'équivalence entre les modèles de Thévenin et Norton et associer les deux résistances pour obtenir le schéma équivalent suivant :

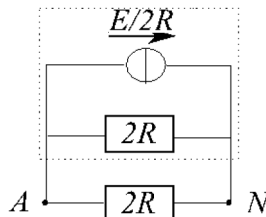


Figure 19



Pour une source idéale de courant, la flèche au-dessus de la source indique le courant électromoteur (ce n'est donc en rien une tension).

Il reste à écrire la résistance équivalente pour obtenir le modèle de Norton du dipôle situé entre les bornes A et N ($\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{2R} + \frac{1}{2R} = \frac{1}{R}$ donc $R_{eq} = R$) :

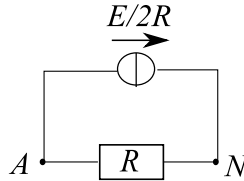


Figure 20

Simplifions la partie du circuit comprise entre N et B .

Cherchons le modèle de Norton du dipôle situé entre N et B :

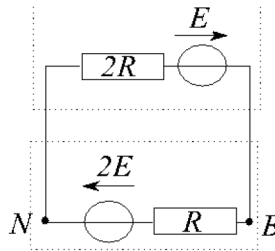


Figure 21

Pour chacun des dipôles en modèle de Thévenin, nous allons préciser le modèle de Norton ; la force électromotrice du modèle de Thévenin et le courant électromoteur du modèle de Norton ont le même sens. Le schéma de la figure 21 est alors équivalent à :

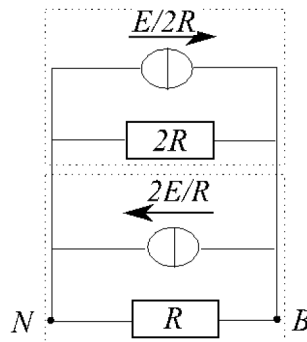


Figure 22

Nous nous retrouvons avec une association en parallèle de deux sources idéales et de deux résistances.

Les courants électromoteurs s'additionnent mais il faut faire attention à leur sens.



Le courant électromoteur résultant s'écrit : $\frac{2E}{R} - \frac{E}{2R} = \frac{3E}{2R}$ et la résistance équivalente : $\frac{R \times 2R}{R + 2R} = \frac{2}{3} R$.

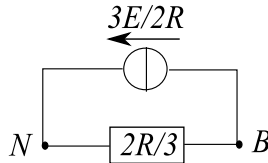


Figure 23

2. Les dipôles actifs des figures 20 et 23 sont placés en série.

Point méthode : Le modèle de Thévenin est adapté pour les associations série de sources réelles.



Pour les associer, il faut déjà pour chacun donner la représentation de Thévenin :

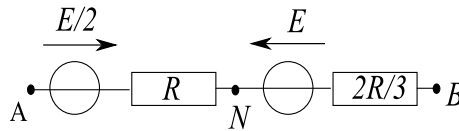


Figure 24

Les sources idéales de tension sont branchées en série, on peut les associer en prenant garde aux sens des forces électromotrices : $E - \frac{E}{2} = \frac{E}{2}$. Les résistances en série sont elles aussi associées $R + \frac{2}{3} R = \frac{5}{3} R$:

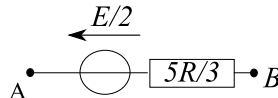


Figure 25

3. En utilisant les questions précédentes, on peut utiliser le circuit équivalent :

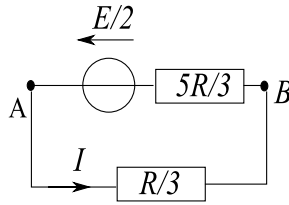


Figure 26

L'énoncé ne précise pas le sens pour l'intensité parcourant $\frac{R}{3}$. On choisit donc un sens.



Comme tous les dipôles sont en série, nous pouvons appliquer la loi de Pouillet :

$$I = \frac{\frac{E}{2}}{\frac{5R}{3} + \frac{R}{3}} = \frac{\frac{E}{2}}{\frac{6R}{3}} = \frac{E}{4R}$$

L'intensité obtenue est positive, le sens choisi correspond au sens réel du courant. Le résultat aurait pu être également obtenu en appliquant la loi des mailles :

$$\left(\frac{E}{2} = \frac{1}{3} RI + \frac{5}{3} RI \right) \iff \left(\frac{E}{2} = \frac{6}{3} RI = 2RI \right)$$

On retrouve bien la même expression $I = \frac{E}{4R}$.



4. On place artificiellement une masse en A. Le potentiel électrique au nœud A est donc nul, $V_A = 0$ V.
 a) Du nœud N partent 5 branches, nous pouvons utiliser le schéma suivant pour appliquer le théorème de Millman (nous utilisons l'abréviation courante fem : force électromotrice) :

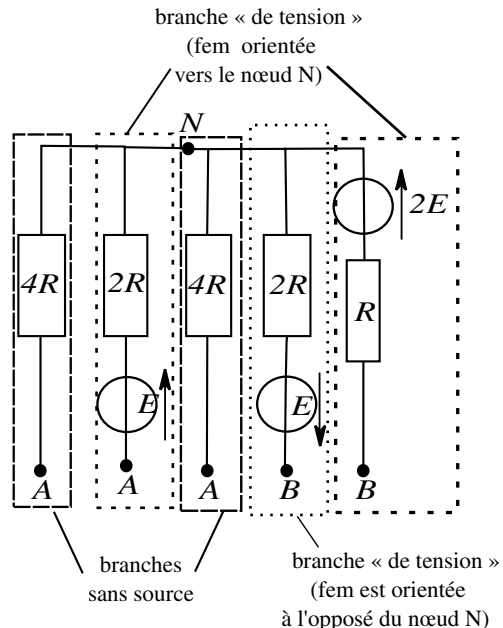


Figure 27

Point méthode : au numérateur, dans le théorème de Millman, nous devons avoir des grandeurs homogènes à une intensité :

Branches sans source : $\frac{V_A}{4R}$ et $\frac{V_A}{4R}$ avec $V_A = 0 \text{ V}$.

Branches de tension (fem orientée vers N) : $+\frac{E}{2R} + \frac{V_A}{2R}$ et $+\frac{2E}{R} + \frac{V_B}{R}$.

Branche de tension (fem orientée à l'opposé de N) : $-\frac{E}{2R} + \frac{V_B}{2R}$.

On remarque que les potentiels électriques V_B sont toujours précédés du signe +. Le signe – n'intervient qu'avec une fem.



Appliquons alors le théorème de Millman au nœud N :

$$V_N = \frac{\frac{E}{2R} - \frac{E}{2R} + \frac{2E}{R} + \frac{V_B}{2R} + \frac{V_B}{R}}{\frac{1}{4R} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{4R} + \frac{1}{2R} + \frac{1}{R}} = \frac{2E + \frac{3V_B}{2R}}{\frac{10}{4R}}$$

$$= \left(\frac{2E}{R} + \frac{3V_B}{2R} \right) \times \frac{4R}{10}$$

$$V_N = \frac{4E}{5} + \frac{3V_B}{5}$$

b) Faisons également un schéma montrant les 3 branches partant du nœud B :

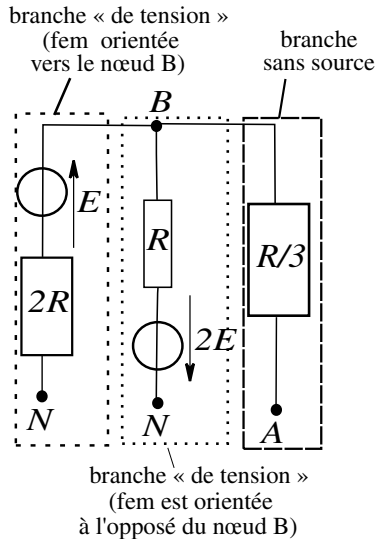


Figure 28

Point méthode : Au numérateur, dans le théorème de Millman, nous devons avoir des grandeurs homogènes à une intensité :

Branche sans source : $\frac{V_A}{R/3}$ avec $V_A = 0$ V.

Branche de tension (fem orientée vers B) : $+\frac{E}{2R} + \frac{V_N}{2R}$.

Branche de tension (fem orientée à l'opposé de B) : $-\frac{2E}{R} + \frac{V_N}{R}$.



Le théorème de Millman permet d'écrire :

$$V_B = \frac{\frac{E}{2R} - \frac{2E}{R} + \frac{V_N}{2R} + \frac{V_N}{R}}{\frac{1}{2R} + \frac{1}{R} + \frac{3}{R}} = \frac{-\frac{3E}{2R} + \frac{3V_N}{2R}}{\frac{9}{2R}}$$

$$= \left(-\frac{3E}{2R} + \frac{3V_N}{2R} \right) \times \frac{2R}{9}$$

$$V_B = -\frac{E}{3} + \frac{V_N}{3}$$

c) Nous pouvons ainsi trouver l'expression de V_B en fonction de E :

$$V_B = -\frac{E}{3} + \frac{1}{3} \times \left(\frac{4E}{5} + \frac{3V_B}{5} \right) = -\frac{E}{3} + \frac{4E}{15} + \frac{V_B}{5}$$

$$V_B = -\frac{5E}{15} + \frac{4E}{15} + \frac{V_B}{5}$$

$$V_B = -\frac{E}{15} + \frac{V_B}{5}$$

$$V_B - \frac{V_B}{5} = -\frac{E}{15}$$

$$\frac{4V_B}{5} = -\frac{E}{15}$$

$$V_B = -\frac{E}{15} \times \frac{5}{4} = -\frac{E}{12}$$

d) D'après la loi d'Ohm :

$$V_A - V_B = RI, \text{ donc } -V_B = \frac{R}{3} I \text{ et } I = -\frac{3V_B}{R} = \frac{E}{4R}.$$

Régime transitoire

Exercice 2.1. Circuits RLC et RC en régime transitoire *

On étudie le circuit électrique ci-dessous :

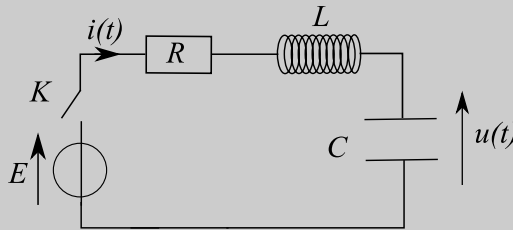


Figure 1

Initialement le condensateur est déchargé. À $t = 0$, on ferme l'interrupteur K .

1. Déterminer l'équation différentielle vérifiée par u .

2. On enlève la bobine.

a) Donner l'expression de $u(t)$.

b) Calculer le temps caractéristique associé.

c) Au bout de combien de temps peut-on considérer le régime permanent atteint ?

3. On souhaite observer $u(t)$ à l'aide d'un oscilloscope et d'un GBF délivrant un signal créneau dont la tension peut adopter les valeurs 0 V et +2 V.

Quelle doit être la fréquence du GBF pour pouvoir observer sur l'oscillogramme l'établissement du régime permanent aux bornes du condensateur ?

Données : $E = 2$ V, $R = 200$ Ω , $C = 5$ μ F.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'obtention d'une équation différentielle et sa résolution ;
- la visualisation expérimentale du problème en lien avec les travaux pratiques.



1. On étudie le circuit de départ à un instant t quelconque en introduisant les tensions aux bornes de la résistance et de la bobine.

$$\text{Aux bornes de la bobine : } u_L = L \frac{di}{dt} \quad (1)$$

$$\text{Aux bornes du condensateur : } i = C \frac{du}{dt} \quad (2)$$

$$\text{D'après la loi d'Ohm : } u_R = Ri \quad (3) \text{ et d'après la loi d'additivité des tensions : } E = u_R + u_L + u \quad (4)$$

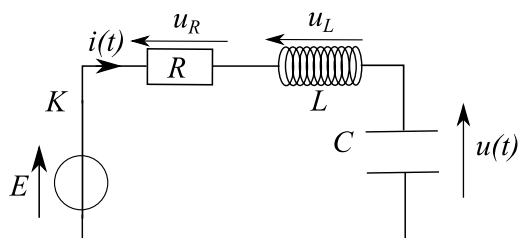


Figure 2

En combinant (1) et (3) avec (4), il vient :

$$E = Ri + L \frac{di}{dt} + u$$

En remplaçant à l'aide de la relation (2), on obtient :

$$E = RC \frac{du}{dt} + LC \frac{d^2u}{dt^2} + u$$

Nous obtenons une équation différentielle du second ordre avec second membre que l'on peut noter sous la forme :

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{R}{L} \frac{du}{dt} + \frac{1}{LC} u = \frac{E}{LC}$$

2. a) Le circuit sans la bobine est le suivant :

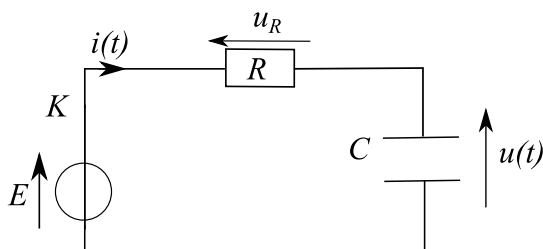


Figure 3

En appliquant la loi des mailles $E = Ri + u$ et en utilisant $i = C \frac{du}{dt}$, on

trouve l'équation différentielle : $E = RC \frac{du}{dt} + u$ qui s'écrit également :

$$\frac{du}{dt} + \frac{1}{RC} u = \frac{E}{RC}$$

Point mathématique : La résolution a lieu en deux étapes :

• **Détermination de la solution générale de l'équation homogène :**

$$\frac{du_1}{dt} + \frac{1}{RC} u_1 = 0$$

La solution d'une telle équation s'écrit : $u_1(t) = \lambda e^{-\frac{t}{\tau}}$ avec $\tau = RC$.

Nous retrouvons cette solution par la méthode de séparation des variables, ici, les variables étant v_1 et t : $\left(RC \frac{du_1}{dt} = -u_1 \right) \Leftrightarrow \left(\frac{du_1}{u_1} = -\frac{dt}{RC} \right)$.

Passons aux intégrales :

$$\left(\int \frac{du_1}{u_1} = - \int \frac{dt}{RC} + \text{cste} \right) \Leftrightarrow \left(\ln u_1 = -\frac{t}{RC} + \text{cste} \right).$$

Prenons l'exponentielle : $u_1 = e^{-\frac{t}{RC} + \text{cste}} = e^{-\frac{t}{RC}} \times e^{\text{cste}} = e^{-\frac{t}{RC}} \times \lambda$.



La détermination de la constante ne se fait pas à ce niveau.

• **Détermination d'une solution particulière de l'équation complète :**

Le second membre étant constant, nous pouvons rechercher une solution particulière constante : $\frac{du_2}{dt} + \frac{1}{RC} u_2 = \frac{E}{RC}$ avec $\frac{du_2}{dt} = 0$ car u_2 est constante, donc la solution particulière s'écrit : $E = u_2$.



La solution de l'équation différentielle est de la forme :

$$u(t) = u_1(t) + u_2 = \lambda e^{-\frac{t}{RC}} + E$$

C'est maintenant que la constante λ peut être déterminée grâce à la condition initiale : $u(t=0) \Leftrightarrow 0 = \lambda e^{-\frac{0}{RC}} + E = \lambda + E$. Nous obtenons ainsi : $\lambda = -E$ et la solution recherchée est :

$$u(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right)$$

b) Calculons le temps caractéristique :

$$\tau = RC = 20 \times 5 \cdot 10^{-6} = 10^{-4} \text{ s}$$

c) Le régime transitoire est achevé au bout de quelque temps τ , en général dès 8τ , c'est-à-dire au bout de $8 \cdot 10^{-4}$ s.

3. Pour visualiser la tension $u(t)$ et la tension délivrée par le GBF, nous procédons aux branchements suivants :

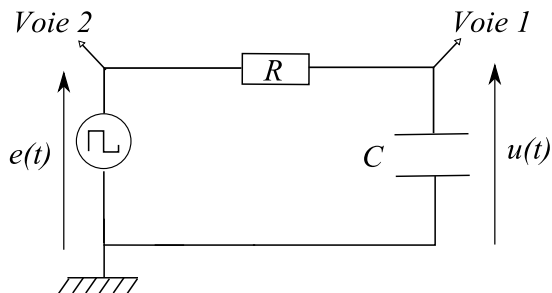


Figure 4

Point pratique : Lors du branchement d'un oscilloscope dans un circuit comportant un GBF, on doit s'assurer que les masses de ces deux composants sont reliées entre elles.

Sur la voie 1, on peut observer la tension $u(t)$, c'est-à-dire la différence de potentiel $V_{\text{voie 1}} - V_{\text{masse}}$.

Sur la voie 2, l'oscillogramme représente la tension crête délivrée par le GBF, c'est-à-dire la différence de potentiel $V_{\text{voie 2}} - V_{\text{masse}}$.

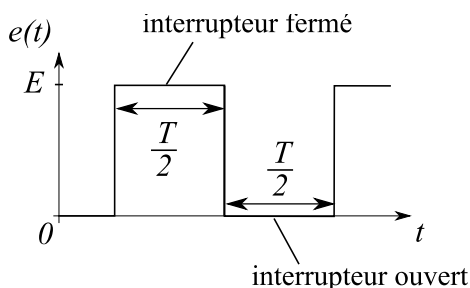


Figure 5

Ainsi, sur une demi-période, le GBF se comporte comme si l'interrupteur était ouvert (sa tension est nulle), et sur l'autre demi-période comme si l'interrupteur était fermé (sa tension vaut E).



On souhaite observer l'établissement du régime permanent aux bornes du condensateur qui dure $8 \cdot 10^{-4}$ s (d'après la question 2. c). Ainsi la demi-période doit durer au minimum $8 \cdot 10^{-4}$ s.

Donc le signal doit avoir une période de $T = 2 \times 8 \cdot 10^{-4} = 1,6 \cdot 10^{-3}$ s.

Par conséquent le GBF doit avoir une fréquence $f = \frac{1}{T} = 625$ Hz.

Exercice 2.2. Étude d'un circuit R, L (d'après d'Agro-Véto 2004) *

Le circuit de la figure 6 est alimenté par un générateur idéal de tension continue de force électromotrice E . À l'instant $t = 0$, on ferme l'interrupteur K .

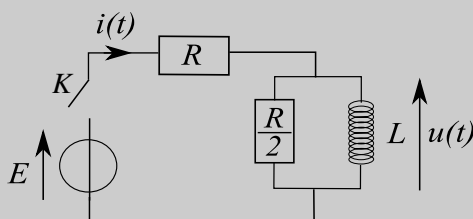


Figure 6

1. Y a-t-il continuité de la tension $u(t)$ en $t = 0$? Y a-t-il continuité du courant dans la résistance $\frac{R}{2}$ en $t = 0$? Commenter physiquement les réponses. En déduire le comportement de $u(t)$ et $i(t)$ au voisinage de $t = 0^+$?
2. Déterminer le comportement asymptotique de $u(t)$ et $i(t)$ lorsque $t \rightarrow +\infty$?
3. Établir l'équation différentielle vérifiée par $u(t)$ et en déduire l'expression de $u(t)$.
4. Exprimer en fonction de L et R le temps t_0 au bout duquel $u(t_0) = \frac{u(t = 0^+)}{10}$.
5. En déduire une méthode expérimentale pour déterminer t_0 à l'oscilloscope. On précisera le montage électrique à réaliser et la mesure à effectuer sur l'oscillogramme.

Dans cet exercice, il est demandé d'exprimer la tension aux bornes d'un dipôle (bobine ou résistance) en fonction du temps, après avoir étudié la continuité des grandeurs électriques aux bornes de ces dipôles.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la continuité des grandeurs électriques ;
- l'obtention d'une équation différentielle et sa résolution ;
- la visualisation expérimentale du problème en lien avec les travaux pratiques.

1. Nous devons étudier la continuité de l'intensité et de la tension dans ce circuit en étudiant l'état électrique du circuit à $t = 0^-$ et à $t = 0^+$.

Nous introduisons i_1 et i_2 les intensités respectives aux bornes de la bobine et de la résistance $\frac{R}{2}$.

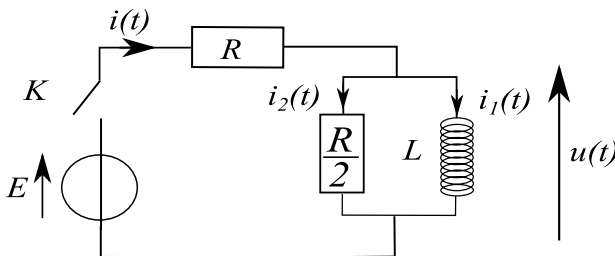


Figure 7



À $t = 0^-$, l'interrupteur K est ouvert depuis très longtemps, donc il n'y a pas de courant qui circule dans tout le circuit.

Par conséquent : $i(0^-) = i_1(0^-) = i_2(0^-) = 0$.

De plus : $u = L \frac{di_1}{dt}$ donc $u(0^-) = L \frac{di_1(0^-)}{dt} = 0$.

Point méthode : L'énergie d'un dipôle doit être continue. Pour un condensateur l'énergie emmagasinée se met sous la forme $\varepsilon = \frac{1}{2} C u^2$: la tension aux bornes d'un condensateur est continue. Pour une bobine, l'énergie a pour expression $\varepsilon = \frac{1}{2} L i^2$: l'intensité du courant qui traverse une bobine est continue.



Par continuité de l'intensité aux bornes de la bobine :

$$i_1(0^-) = i_1(0^+) = 0$$

La bobine, à $t = 0^+$, est donc équivalente à un interrupteur ouvert. On a le circuit équivalent suivant :

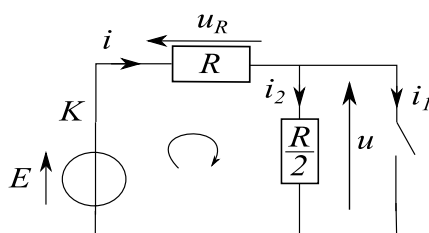


Figure 8

D'après la loi des nœuds : $i(0^+) = i_2(0^+)$. On peut appliquer la loi de Pouillet car tous les dipôles sont en série :

$$i(0^+) = \frac{2E}{3R} = i_2(0^+)$$

Ce résultat peut aussi se trouver en appliquant la loi des mailles $E - u_R - u = 0$, puis la loi d'Ohm :

$$\begin{aligned} \left(E = u_R + u = R i(0^+) + \frac{R}{2} i_2(0^+) \right) &\iff \left(E = i(0^+) \times \left(R + \frac{R}{2} \right) \right) \\ &\iff \left(i(0^+) = \frac{2E}{3R} = i_2(0^+) \right) \end{aligned}$$



$i_2(0^+) \neq i_2(0^-)$: l'intensité n'est donc pas continue dans la résistance $\frac{R}{2}$.

D'après la loi d'Ohm,

$$\left(u(0^+) = \frac{R}{2} i_2(0^+) = \frac{R}{2} \times \frac{2E}{3R} \right) \iff \left(u(0^+) = \frac{E}{3} \right)$$

$u(0^-) = 0 \neq u(0^+) = \frac{E}{3}$: la tension u est donc discontinue.

2. Lorsque $t \rightarrow +\infty$, le régime permanent est établi et la bobine est équivalente à un fil.

Pour une bobine, $u_L = L \frac{di}{dt}$. En régime permanent, i est constant donc $\frac{di}{dt} = 0$ et ainsi $u_L = 0$: la bobine peut être remplacée par un fil.

Point méthode : en régime permanent, une bobine se comporte comme un fil, un condensateur comme un interrupteur ouvert. Il est utile de faire alors un schéma électrique équivalent pour déterminer les différentes tensions et intensités demandées.

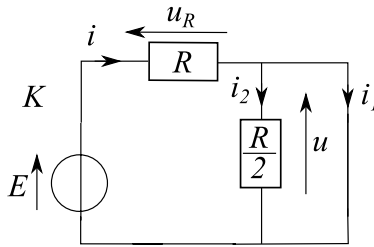


Figure 9

$u(\infty) = 0$, la résistance $\frac{R}{2}$ est donc court-circuitée, d'où : $i_2(\infty) = 0$. Le schéma peut donc se simplifier :

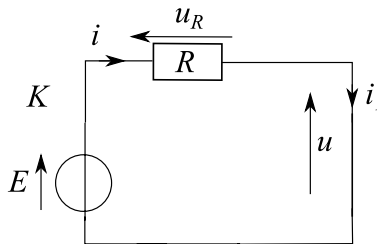


Figure 10

Ainsi : $i(\infty) = i_1(\infty)$. On peut appliquer la loi de Pouillet car les dipôles sont associés en série : $i(\infty) = \frac{E}{R}$.

3. On utilise le circuit de départ, étudié à un instant t quelconque :

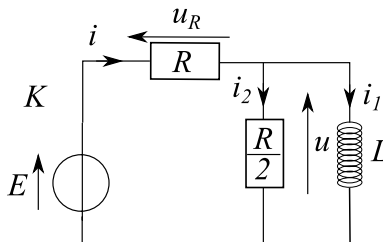


Figure 11

Aux bornes de la bobine : $u = L \frac{di_1}{dt}$ (1)

Appliquons la loi des nœuds : $i = i_1 + i_2$ (2), la loi d'additivité des tensions : $E = Ri + u$ (3) et la loi d'Ohm pour $\frac{R}{2}$: $u = \frac{R}{2} i_2$ (4)

En combinant (2) et (4) il vient : $u = \frac{R}{2}(i - i_1)$ (5)

En remplaçant dans (3) :

$$\left(E = Ri + \frac{R}{2}(i - i_1) \right) \iff \left(E = \frac{3R}{2}i - \frac{R}{2}i_1 \right)$$

$$i = \frac{2}{3R} \left(E + \frac{R}{2}i_1 \right)$$

En remplaçant dans (5) :

$$\left(u = \frac{R}{2} \left(\frac{2}{3R}E + \frac{1}{3}i_1 - i_1 \right) \right) \iff \left(u = \frac{E}{3} - \frac{Ri_1}{3} \right)$$

Ainsi : $u + \frac{Ri_1}{3} = \frac{E}{3}$.

En dérivant cette dernière expression par rapport au temps (E est constant), on a :

$$\frac{du}{dt} + \frac{R}{3} \frac{di_1}{dt} = 0$$

Enfin en utilisant la relation , on obtient l'équation différentielle du premier ordre sans second membre suivante :

$$\frac{du}{dt} + \frac{R}{3} \frac{u}{L} = 0$$

Les solutions sont de la forme : $u(t) = \lambda e^{-\frac{t}{\tau}}$ avec $\tau = \frac{3L}{R}$. On détermine

λ grâce à la condition initiale : $u(0^+) = \frac{E}{3} = \lambda e^0 = \lambda$.

Par conséquent : $u(t) = \frac{E}{3} e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{E}{3} e^{-\frac{R}{3L}t}$.

On peut aussi résoudre cette équation différentielle en séparant les variables et en faisant correspondre les bornes :

$$\left(\frac{du}{u} = -\frac{R}{3L} dt \right) \iff \left(\int_{E/3}^{u(t)} \frac{du}{u} = -\frac{R}{3L} \int_0^t dt \right) \iff \left(\ln \frac{u(t)}{E/3} = -\frac{R}{3L} t \right)$$

$$\iff \left(u(t) = \frac{E}{3} e^{-\frac{R}{3L}t} \right)$$



4. On résout :

$$\left(u(t_0) = \frac{u(t=0^+)}{10} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{E}{3} e^{-\frac{R}{3L}t_0} = \frac{E}{3 \times 10} \right) \Leftrightarrow \left(e^{-\frac{R}{3L}t_0} = \frac{1}{10} \right)$$

d'où : $t_0 = \frac{3L}{R} \ln(10)$.

5. Pour observer sur la voie 1 de l'oscilloscope la tension $u(t)$, procédons aux branchements suivants :

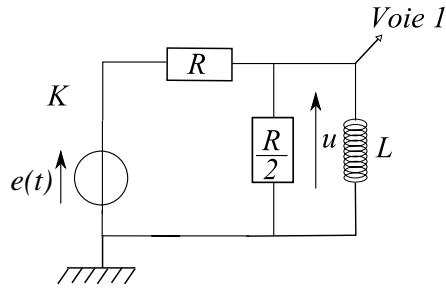


Figure 12

Nous retrouvons les mêmes points que ceux mentionnés dans l'exercice 2.1 : les masses de l'oscilloscope et du GBF doivent être reliées entre elles. Sur la voie 1, on peut observer la tension $u(t)$, c'est-à-dire la différence de potentiel $V_{\text{voie 1}} - V_{\text{masse}}$. Le GBF doit délivrer une tension crête à crête avec une demi-période suffisamment élevée pour visualiser entièrement $u(t)$.



Le GBF doit délivrer une tension crête à crête de demi-période supérieure à t_0 . On visualise alors le signal de la voie 1 et on repère l'abscisse pour lequel l'amplitude du signal a été divisée par 10.

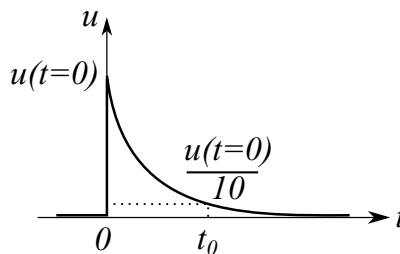


Figure 13

Exercice 2.3. Étude d'une balise lumineuse (extrait G2E 2008) **

La passe d'un port est signalée la nuit par une balise lumineuse. La source de lumière est constituée d'un tube à décharge.

La décharge électrique qui se produit entre les électrodes du tube est caractérisée par une tension d'allumage U_a et une tension d'extinction U_{ex} .

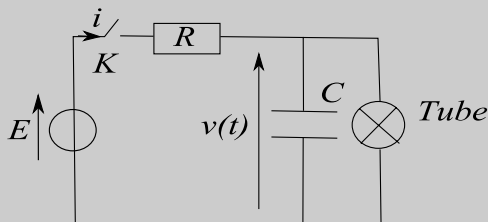


Figure 14

On admettra que : $E > U_a > U_{ex}$.

Lorsque le tube fonctionne, il se comporte comme un résistor de résistance $r \ll R$.

Lorsqu'il est éteint, il se comporte comme un résistor de résistance infinie.

On ferme l'interrupteur (K) à l'instant $t = 0$. Le condensateur n'est pas chargé. On posera $\tau = RC$.

1. Dans l'intervalle $0 < t < t_a$, déterminer la loi $v(t)$. Calculer l'instant t_a où s'amorce la décharge.
2. Établir l'équation différentielle à laquelle satisfait $v(t)$ à partir de cet instant.
3. On utilisera la condition $R \gg r$ pour simplifier et intégrer cette équation différentielle. On posera $\tau' = rC$.
4. En déduire l'expression de l'instant t_{ex} où se produit l'extinction du tube.
5. Calculer la durée T_1 de l'éclair produit dans le tube.
6. À partir de l'instant t_{ex} le tube est éteint. Établir l'expression du temps T_2 qui s'écoule jusqu'au prochain ré-allumage de la décharge en fonction de τ , E , U_{ex} et U_a . Calculer T_2 .
7. En déduire la valeur T de la période des éclairs produits par ce dispositif.

Données : $C = 1 \mu\text{F}$; $r = 1 \Omega$; $R = 2 \text{M}\Omega$; $E = 120 \text{V}$; $U_a = 90 \text{V}$; $U_{ex} = 70 \text{V}$.

Cet exercice est très classique : un condensateur est chargé par une source de tension. Le tube à décharge est initialement équivalent à une résistance infinie, le circuit d'étude est donc un circuit RC série (questions 1 à 3). Une fois la tension d'allumage atteinte, le circuit change ; il faut établir une nouvelle équation différentielle pour l'étude (questions 4 à 7).

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la détermination des conditions initiales ;
- l'établissement d'équations différentielles selon le circuit d'étude ;
- la résolution des équations différentielles.

Point méthode : il est important de lire l'énoncé jusqu'au bout pour s'appropriier les notations.

Dans un premier temps, nous allons chercher comment se comporte le tube : comme un résistor de résistance r ou de résistance infinie.

Pour cela, il nous faut étudier ce qui se passe à l'instant initial.



1. À $t = 0$, le condensateur est déchargé. La tension à ses bornes est donc nulle : $v(t = 0)$. Le tube est en parallèle avec le condensateur, il possède ainsi la même tension. À cet instant, $v(t = 0) < U_a$, le tube est donc éteint, il se comporte comme une résistance infinie.

L'intensité traversant un résistor de résistance infinie est nulle. Le tube se comporte alors comme un interrupteur ouvert.

Point méthode : il est très utile de faire un schéma électrique équivalent, puis d'appliquer la loi des mailles (après avoir précisé les sens des intensités et tensions sur le schéma).



Le schéma électrique équivalent correspond ici à un circuit RC série :

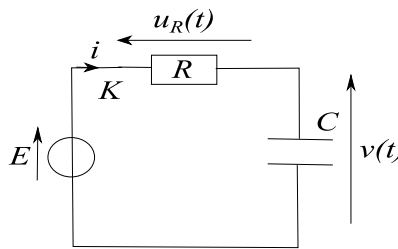


Figure 15

La loi des mailles permet d'obtenir l'équation différentielle suivie par v :

$$(E = u_R + v) \iff (E = Ri + v) \iff \left(E = RC \frac{dv}{dt} + v \right)$$

Nous obtenons une équation différentielle du premier ordre avec second membre non nul. La résolution a lieu en deux étapes :

Détermination de la solution générale de l'équation homogène :

$$0 = RC \frac{dv_1}{dt} + v_1$$

La solution d'une telle équation s'écrit : $v_1 = \lambda e^{-\frac{t}{RC}}$.



La détermination de la constante λ ne se fait pas à ce niveau.



• **Détermination d'une solution particulière de l'équation complète :**

Le second membre étant constant, nous pouvons rechercher une solution particulière constante :

$E = RC \frac{dv_2}{dt} + v_2$ avec $\frac{dv_2}{dt} = 0$ car constante donc la solution particulière s'écrit : $E = v_2$.

La solution de l'équation différentielle est donc de la forme :

$$v = v_1 + v_2 = \lambda e^{-\frac{t}{RC}} + E$$

C'est maintenant que la constante λ peut être déterminée grâce à la condition initiale : $v(t=0) = 0$: $0 = \lambda e^{-\frac{0}{RC}} + E = \lambda + E$. Nous obtenons ainsi : $\lambda = -E$ et la solution recherchée est :

$$v(t) = E \left(1 - e^{-\frac{t}{RC}} \right)$$

La décharge s'amorce lorsque le tube s'allume et se comporte comme un résistor de résistance r dans laquelle le condensateur pourra se décharger. Le temps t_a correspond au temps pour lequel la tension $v(t = t_a)$ vaut U_a . Cherchons une expression littérale de t_a avant de faire une application numérique.

$$\begin{aligned} \left(U_a = E \left(1 - e^{-\frac{t_a}{RC}} \right) \right) &\iff \left(\frac{U_a}{E} = 1 - e^{-\frac{t_a}{RC}} \right) \\ &\iff \left(e^{-\frac{t_a}{RC}} = 1 - \frac{U_a}{E} \right) \\ &\iff \left(-\frac{t_a}{RC} = \ln \left(1 - \frac{U_a}{E} \right) \right) \\ &\iff \left(t_a = -RC \ln \left(1 - \frac{U_a}{E} \right) \right) \end{aligned}$$

Passons à l'application numérique :

$$t_a = -2 \cdot 10^6 \times 1 \cdot 10^{-6} \ln \left(1 - \frac{90}{120} \right) = 3 \text{ s}$$

2. À partir de t_a , le tube se comporte comme un résistor de résistance r . Le schéma électrique à étudier est donc le suivant :

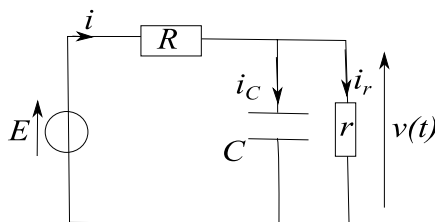


Figure 16

Méthode 1 : Pour établir l'équation différentielle suivie par $v(t)$, nous pouvons appliquer la loi des mailles, ainsi que la loi des nœuds et exprimer les intensités :

$$E = Ri + v ; i = i_C + i_r ; i_C = C \frac{dv}{dt} \text{ et } i_r = \frac{v}{r}$$



i n'est pas l'intensité parcourant le condensateur donc écrire $i = C \frac{dv}{dt}$ est faux.



En combinant les équations, nous obtenons :

$$E = R \left(C \frac{dv}{dt} + \frac{v}{r} \right) + v = RC \frac{dv}{dt} + \frac{R}{r} v + v$$

L'équation différentielle demandée s'écrit donc :

$$\frac{dv}{dt} + \left(\frac{1}{rC} + \frac{1}{RC} \right) v = \frac{E}{RC}$$

Appliquons l'approximation : $R \gg r$ donc $\frac{1}{R} \ll \frac{1}{r}$ donc $\frac{1}{RC} \ll \frac{1}{rC}$ et ainsi

$\frac{1}{rC} + \frac{1}{RC} \approx \frac{1}{rC}$. L'équation différentielle simplifiée est donc :

$$\frac{dv}{dt} + \frac{1}{rC} v = \frac{E}{RC}$$

Méthode 2 : Nous pouvons simplifier le circuit en cherchant à trouver un circuit équivalent avec une seule maille. Pour cela, on utilise l'équivalence des modèles de Thévenin et Norton :

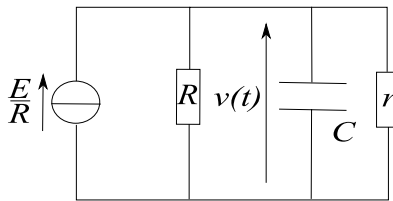


Figure 17

Les résistances R et r ont ainsi la même tension, elles sont en parallèle. On peut donc utiliser la résistance équivalente R_{eq} qui est telle que : $\frac{1}{R_{eq}} = \frac{1}{R} + \frac{1}{r}$. Or,

$R \gg r$ donc $\frac{1}{R} \ll \frac{1}{r}$. On peut ainsi faire l'approximation suivante : $\frac{1}{R_{eq}} \approx \frac{1}{r}$.

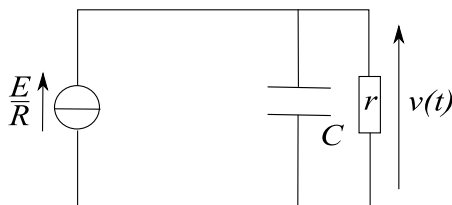


Figure 18

Nous pouvons alors utiliser à nouveau le modèle de Thévenin pour obtenir le circuit équivalent suivant :

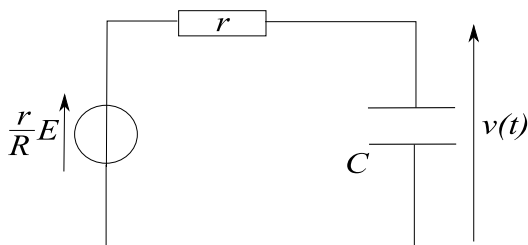


Figure 19

En appliquant la loi des nœuds à ce circuit, nous obtenons :

$$\frac{r}{R} E = ri + v = rC \frac{dv}{dt} + v$$

L'équation différentielle obtenue est donc bien la même :

$$\frac{E}{RC} = \frac{dv}{dt} + \frac{v}{rC}$$



3. Pour résoudre cette équation différentielle, procédons à nouveau en deux étapes.

• **Détermination de la solution générale de l'équation homogène :**

$$\frac{dv_1}{dt} + \frac{v_1}{rC} = 0$$

La solution d'une telle équation s'écrit : $v_1 = \lambda e^{-\frac{t}{rC}}$



La constante λ ne se détermine pas à ce niveau.



• **Détermination d'une solution particulière de l'équation complète, choisie constante car le second membre l'est :**

$$\frac{dv_2}{dt} + \frac{1}{rC} v_2 = \frac{E}{RC} \text{ avec } \frac{dv_2}{dt} = 0, \text{ nous trouvons : } \frac{1}{rC} v_2 = \frac{E}{RC} \text{ et puis}$$

$$v_2 = \frac{r}{R} E.$$

La solution de l'équation différentielle est donc de la forme :

$$v = \lambda e^{-\frac{t}{rC}} + \frac{r}{R} E.$$

La constante λ se détermine ici à l'aide de la condition initiale : $v(t_a) = U_a$.

$$\begin{aligned} \left(U_a = \lambda e^{-\frac{t_a}{rC}} + \frac{r}{R} E \right) &\iff \left(U_a - \frac{r}{R} E = \lambda e^{-\frac{t_a}{rC}} \right) \\ &\iff \left(U_a - \frac{r}{R} E \right) e^{\frac{t_a}{rC}} = \lambda \end{aligned}$$

Dès que le tube s'allume, la tension s'exprime de la sorte :

$$v(t) = \left(U_a - \frac{r}{R} E \right) e^{-\frac{t-t_a}{rC}} + \frac{r}{R} E$$

$U_a - \frac{r}{R} E > 0$ donc $v(t)$ est une fonction décroissante.

4. Le tube s'éteint dès que $v(t = t_{ex}) = U_{ex}$.

$$\begin{aligned} \left(U_{ex} = \left(U_a - \frac{r}{R} E \right) e^{-\frac{t_{ex}-t_a}{rC}} + \frac{r}{R} E \right) \\ \iff \left(U_{ex} - \frac{r}{R} E = \left(U_a - \frac{r}{R} E \right) e^{-\frac{t_{ex}-t_a}{rC}} \right) \\ \iff \left(\frac{U_{ex} - \frac{r}{R} E}{U_a - \frac{r}{R} E} = e^{-\frac{t_{ex}-t_a}{rC}} \right) \\ \iff \left(\ln \left(\frac{U_{ex} - \frac{r}{R} E}{U_a - \frac{r}{R} E} \right) = -\frac{t_{ex} - t_a}{rC} \right) \\ \iff \left(-rC \ln \left(\frac{U_{ex} - \frac{r}{R} E}{U_a - \frac{r}{R} E} \right) = t_{ex} - t_a \right) \\ \iff \left(t_a - rC \ln \left(\frac{U_{ex} - \frac{r}{R} E}{U_a - \frac{r}{R} E} \right) = t_{ex} \right) \\ \iff \left(-rC \ln \left(1 - \frac{U_a}{E} \right) - rC \ln \left(\frac{U_{ex} - \frac{r}{R} E}{U_a - \frac{r}{R} E} \right) = t_{ex} \right) \end{aligned}$$

5. L'éclair produit dans le tube a une durée :

$$T_1 = t_{ex} - t_a = -rC \ln \left(\frac{U_{ex} - \frac{r}{R} E}{U_{ex} - \frac{r}{R} E} \right)$$

Le calcul donne :

$$T_1 = -1 \times 1 \cdot 10^{-6} \ln \left(\frac{70 - \frac{1}{2 \cdot 10^6} 120}{90 - \frac{1}{2 \cdot 10^6} 120} \right) = 2 \cdot 10^{-7} \text{ s}$$

6. À partir de l'instant t_{ex} , le tube se comporte comme une résistance infinie. Le circuit est donc à nouveau celui étudié dans la figure 15. L'équation différentielle est la même que lors de la première question, la solution est donc toujours :

$$v(t) = \lambda e^{-\frac{t}{RC}} + E$$

Maintenant, les conditions initiales sont celles à l'instant t_{ex} . La constante λ est donc telle que :

$$\begin{aligned} \left(U_{ex} = \lambda e^{-\frac{t_{ex}}{RC}} + E \right) &\iff \left(U_{ex} - E = \lambda e^{-\frac{t_{ex}}{RC}} \right) \\ &\iff \left((U_{ex} - E) e^{\frac{t_{ex}}{RC}} = \lambda \right) \end{aligned}$$

On obtient ainsi : $v(t) = (U_{ex} - E) e^{-\frac{t-t_{ex}}{RC}} + E$

Le temps T_2 qui s'écoule (il s'agit ici d'une durée) jusqu'au prochain allumage est donc tel que :

$$\begin{aligned} \left(U_a = (U_{ex} - E) e^{-\frac{T_2}{RC}} + E \right) &\iff \left(U_a - E = (U_{ex} - E) e^{-\frac{T_2}{RC}} \right) \\ &\iff \left(\frac{U_a - E}{U_{ex} - E} = e^{-\frac{T_2}{RC}} \right) \\ &\iff \left(\ln \left(\frac{U_a - E}{U_{ex} - E} \right) = -\frac{T_2}{RC} \right) \\ &\iff \left(-RC \ln \left(\frac{U_a - E}{U_{ex} - E} \right) = T_2 \right) \end{aligned}$$

Faisons l'application numérique :

$$T_2 = -2 \cdot 10^6 \times 1 \cdot 10^{-6} \times \ln \left(\frac{70 - \frac{1}{2 \cdot 10^6} 120}{90 - \frac{1}{2 \cdot 10^6} 120} \right) = 1 \text{ s}$$

7. Les éclairs sont produits à chaque ré-allumage, qui a lieu toutes les $T_1 + T_2$, c'est-à-dire toutes les secondes.

Exercice 2.4. Étude énergétique de circuits RC (d'après ENTSIM) **

Un dipôle comporte, entre deux bornes A et B , une résistance R et un condensateur de capacité C placés en série. On considère le montage suivant :

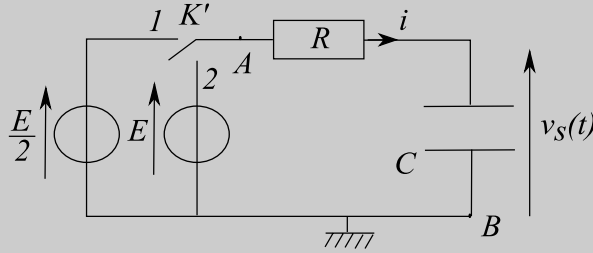


Figure 20

À la date $t = 0$, le condensateur étant déchargé, on ferme l'interrupteur K' dans la position 1 (phase 1). Lorsque la charge sous la tension $\frac{E}{2}$ est terminée, on bascule K' dans la position 2 (phase 2) et on procède à la charge du condensateur sous la tension E .

1. Quelle est l'énergie E_{g1} fournie par le générateur au cours de la première phase de charge ? Quelle est l'énergie E_{c1} emmagasinée par le condensateur au cours de la première phase de charge ?

2. Quelle est l'équation différentielle vérifiée par la tension v_s au cours de la deuxième phase de charge ? En prenant pour origine des temps ($t = 0$) la date à laquelle on bascule l'interrupteur de la position 1 dans la position 2, déterminer l'expression de $v_s(t)$ en fonction du temps au cours de la deuxième phase de charge.

3. En déduire, en fonction du temps, l'expression de l'intensité $i(t)$ qui traverse le circuit au cours de la deuxième phase de charge.

4. En utilisant les expressions de $v_s(t)$ et de $i(t)$ en fonction du temps, déterminer :

- l'expression de l'énergie E_{g2} fournie par le générateur, au cours de la deuxième phase de charge, en fonction de C et E
- l'expression de l'énergie E_{c2} emmagasinée par le condensateur, au cours de la deuxième phase de charge, en fonction de C et E .

Ce problème permet d'aborder les points suivants :

- les résolutions d'équations différentielles ;
- l'étude énergétique d'un circuit ;
- le danger à utiliser des formules de type $E_c = \frac{1}{2} CE^2$ sans vérifier si les conditions d'application de ces formules sont toutes vérifiées.



1. Le circuit étudié est le suivant :

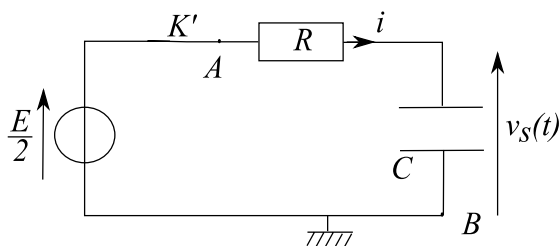


Figure 21

Pour un circuit RC série, branché aux bornes d'une source de tension de fem E , si le condensateur est initialement déchargé, à la fin de la charge, l'énergie emmagasinée par le générateur vaut $E_c = \frac{1}{2} CE^2$. La source a fourni une énergie égale à CE^2 .



L'énergie E_{g1} fournie par le générateur au cours de la première phase de charge (le générateur a alors pour force électromotrice $\frac{E}{2}$) s'écrit :

$$E_{g1} = C \left(\frac{E}{2} \right)^2 = \frac{1}{4} CE^2 \text{ et l'énergie } E_{c1} \text{ emmagasinée par le condensateur au cours de la première phase de charge } E_{c1} = \frac{1}{2} C \left(\frac{E}{2} \right)^2 = \frac{1}{8} CE^2.$$

2. Au cours de la deuxième phase de charge, le circuit à étudier est le suivant :

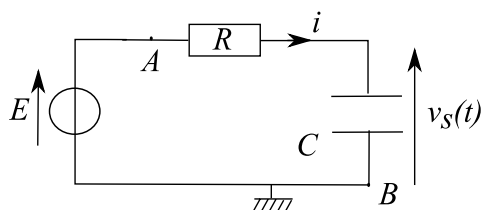


Figure 22

Pour établir l'équation différentielle à laquelle obéit $v_S(t)$, appliquons la loi des mailles :

$$E = Ri + v_S = RC \frac{dv_S}{dt} + v_S$$

L'équation différentielle suivie par v_S s'écrit donc : $\frac{dv_S}{dt} + \frac{v_S}{\tau} = \frac{E}{\tau}$ avec $\tau = RC$.

Pour résoudre l'équation différentielle, nous devons procéder en deux étapes :

• **Détermination de la solution générale de l'équation homogène :**

$$0 = \frac{dv_{s1}}{dt} + \frac{v_{s1}}{\tau}$$

La solution d'une telle équation s'écrit : $v_{s1} = \lambda e^{-\frac{t}{\tau}}$.

• **Détermination d'une solution particulière de l'équation complète :**

Le second membre étant constant, nous pouvons rechercher une solution

particulière constante : $\frac{dv_{s2}}{dt} + \frac{v_{s2}}{\tau} = \frac{E}{\tau}$ avec $\frac{dv_{s2}}{dt} = 0$ car constante donc la solution particulière s'écrit : $E = v_{s2}$.

La solution de l'équation différentielle est donc de la forme :

$$v_s = v_{s1} + v_{s2} = \lambda e^{-\frac{t}{\tau}} + E$$

La constante λ se détermine grâce à la condition initiale sur v_s .

L'origine des temps ($t = 0$) est la date à laquelle on bascule l'interrupteur de la position 2 dans la position 2.

Pour des temps antérieurs, le circuit est celui de la figure 21. Dans la posi-

tion 1, une fois le régime permanent atteint, nous avons : $v_s = \frac{E}{2}$. Ceci est

valable à $t = 0^-$. Or, comme v_s est une fonction continue, nous pouvons affirmer que :

$$v_s(t = 0^+) = v_s(t = 0^-) = \frac{E}{2}$$

Déterminons maintenant la constante λ : $\frac{E}{2} = \lambda + E$ donc $\lambda = -\frac{E}{2}$.

La solution cherchée est donc : $v_s(t) = -\frac{E}{2} e^{-\frac{t}{\tau}} + E$.

3. L'expression de l'intensité $i(t)$ qui traverse le circuit au cours de la deuxième phase de charge s'exprime par :

$$i = C \frac{dv_s}{dt} = C \times \frac{E}{2\tau} e^{-\frac{t}{\tau}} = \frac{E}{2R} e^{-\frac{t}{\tau}}$$

4. Pour déterminer les expressions de l'énergie **fournie** par le générateur,

nous partons de la puissance fournie : $\mathcal{P}_{g2} = Ei = \frac{dE_{g2}}{dt}$.

Séparons les variables puis intégrons :

$$E_{g2} = \int_0^\infty Ei dt = E \int_0^\infty \frac{E}{2R} e^{-\frac{t}{\tau}} dt = \frac{E^2}{2R} \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} dt$$

$$E_{g2} = \frac{E^2}{2R} \left[\frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{-\frac{1}{\tau}} \right]_0^\infty = \frac{E^2}{2R} \times (-\tau) \times (0 - 1) = \frac{E^2}{2R} \times RC$$

$$E_{g2} = \frac{1}{2} CE^2$$

Calculons de la même façon l'énergie emmagasinée par le condensateur au cours de la deuxième phase :

$$\mathcal{P}_{c2} = v_s i$$

$$E_{c2} = \int_0^\infty v_s i dt = \int_0^\infty \left(-\frac{E}{2} e^{-\frac{t}{\tau}} + E \right) \frac{E}{2R} e^{-\frac{t}{\tau}} dt$$

$$E_{c2} = -\frac{E^2}{4R} \int_0^\infty e^{-\frac{2t}{\tau}} dt + \frac{E^2}{2R} \int_0^\infty e^{-\frac{t}{\tau}} dt$$

$$E_{c2} = -\frac{E^2}{4R} \left[\frac{e^{-\frac{2t}{\tau}}}{-\frac{2}{\tau}} \right]_0^\infty + \frac{E^2}{2R} \left[\frac{e^{-\frac{t}{\tau}}}{-\frac{1}{\tau}} \right]_0^\infty$$

$$E_{c2} = -\frac{E^2}{4R} \times \left(-\frac{\tau}{2} \right) \times (0 - 1) + \frac{E^2}{2R} \times (-\tau) \times (0 - 1)$$

$$E_{c2} = -\frac{E^2}{8R} \times RC + \frac{E^2}{2R} \times RC = \left(-\frac{1}{8} + \frac{1}{2} \right) CE^2 = \frac{3}{8} CE^2$$



Il aurait été faux de dire que l'énergie emmagasinée par le condensateur valait $\frac{1}{2} CE^2$, résultat valable uniquement lorsque le condensateur est initialement déchargé et lorsqu'à la fin de sa charge, la tension à ses bornes vaut E .

E_{c2} aurait pu se calculer aussi en adoptant la démarche suivante :

$$E_{c2} = \int_0^\infty v_s i dt = \int_0^\infty v_s C \frac{dv_s}{dt} dt = C \int_{v_s(0)}^{v_s(\infty)} v_s dv_s = C \left[\frac{v_s^2}{2} \right]_{v_s(0)}^{v_s(\infty)}$$

$v_s(0) = \frac{E}{2}$ et $v_s(\infty) = E$. Nous pouvons ainsi exprimer E_{c2} :

$$E_{c2} = C \left[\frac{v_s^2}{2} \right]_{\frac{E}{2}}^E = C \left(\frac{E^2}{2} - \frac{\left(\frac{E}{2} \right)^2}{2} \right) = C \left(\frac{E^2}{2} - \frac{E^2}{4 \times 2} \right) = CE^2 \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{8} \right)$$

$$E_{c2} = \frac{3}{8} CE^2$$

Régime libre

Exercice 3.1 : Condensateurs en parallèle*

On s'intéresse au circuit électrique ci-dessous :

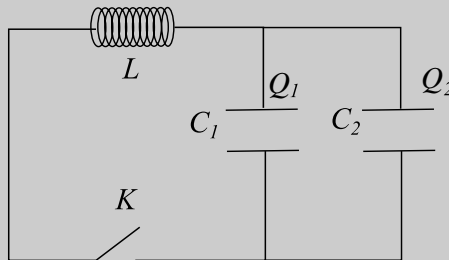


Figure 1

Pour des temps $t < 0$, l'interrupteur K est ouvert et les condensateurs portent les charges initiales Q_1 et Q_2 .

- 1.. Donner la relation entre les charges Q_1 et Q_2 et les capacités des condensateurs C_1 et C_2 .
2. À l'instant $t = 0$, on ferme l'interrupteur. Établir l'expression de la tension aux bornes des condensateurs. On fera apparaître la pulsation propre du circuit dont on donnera l'expression en fonction de L , C_1 et C_2 .
- 3.. En déduire les expressions de $q_1(t)$ et de $q_2(t)$.
4. Donner l'expression des différentes intensités du circuit en fonction du temps.

Le circuit étudié est composé d'une bobine et de deux condensateurs. Il ne possède pas de résistance, donc le régime est libre.

Pour trouver l'expression de la tension (question 2), il faudra résoudre une équation différentielle, qui sera, comme c'est le cas pour tous les régimes libres, celle d'un oscillateur harmonique : $\ddot{u} + \omega_0^2 u = \text{cste}$, où ω_0 est la pulsation propre du circuit.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les associations en parallèle de condensateurs ;
- la simplification de circuit ;
- la résolution d'équation différentielle du second ordre associée à un oscillateur harmonique.

Point méthode : il faut faire des schémas sur lesquels les tensions et intensités sont choisies dans le sens correct permettant d'appliquer les expressions :

$$i = C \frac{du}{dt}, \quad q = Cu \quad \text{et} \quad i = \frac{dq}{dt} \quad (\text{voir figure 3}).$$

Les notations majuscules sont réservées aux grandeurs constantes et les minuscules aux grandeurs susceptibles de varier dans le temps.



1. On souhaite caractériser les charges portées par les faces des condensateurs avant la fermeture de l'interrupteur.

Lorsque l'interrupteur est ouvert, le circuit est équivalent à :

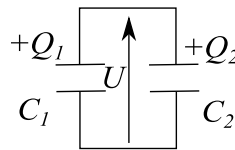


Figure 2

Le schéma prouve que les deux condensateurs possèdent la même tension à leurs bornes. Comme celle-ci est orientée de l'armature négative vers l'armature positive, nous pouvons utiliser, dans les deux cas, la relation entre charge et tension pour un condensateur : $Q_1 = C_1U$ et $Q_2 = C_2U$.

Ainsi, la relation demandée est : $\frac{Q_1}{C_1} = \frac{Q_2}{C_2}$.

2. Pour déterminer la tension aux bornes des condensateurs, on doit trouver au préalable l'équation différentielle suivie par cette tension. Pour cela, on simplifie le circuit, sachant qu'une association en parallèle de deux condensateurs est équivalente à un condensateur de capacité : $C_{eq} = C_1 + C_2$.

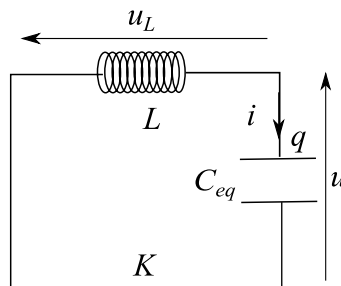


Figure 3

Afin de trouver l'équation différentielle suivie par u , appliquons la loi des mailles :

$$u_L + u = 0$$

$$\frac{di}{dt} + u = 0$$

Or, $i = C_{\text{eq}} \frac{du}{dt}$ donc $\frac{di}{dt} = C_{\text{eq}} \frac{d^2u}{dt^2}$ et ainsi $LC_{\text{eq}} \frac{d^2u}{dt^2} + u = 0$.

Écrivons l'équation différentielle afin de faire apparaître ω_0 , la période propre du circuit :

$$\frac{d^2u}{dt^2} + \frac{1}{LC_{\text{eq}}} u = 0$$

On note ainsi : $\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{LC_{\text{eq}}}}$.

Il reste à résoudre cette équation différentielle. La solution est de la forme :

$$u(t) = U_m \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

U_m et φ sont des constantes d'intégration déterminées grâce aux conditions initiales :

$$u(t = 0) = \frac{Q_1}{C_1} = \frac{Q_2}{C_2}$$

$i(t = 0) = 0$ car initialement, le circuit est ouvert donc $i(t < 0) = 0$ et la présence de la bobine assure la continuité de l'intensité du courant la parcourant.

Point méthode : pour traduire cette seconde condition initiale, nous devons tout d'abord exprimer $i(t)$ à un instant t et **ensuite** prendre la valeur lorsque $t = 0$.



$$i = C_{\text{eq}} \frac{du}{dt} = C_{\text{eq}} \times (-U_m \omega_0 \sin(\omega_0 t + \varphi))$$

Les deux conditions initiales s'écrivent donc :

$$\frac{Q_1}{C_1} = \frac{Q_2}{C_2} = U_m \cos(\varphi) \quad (1)$$

$$0 = -C_{\text{eq}} U_m \omega_0 \sin(\varphi) \quad (2)$$

(2) permet de choisir $\varphi = 0$ et alors, (1) permet d'écrire : $\frac{Q_1}{C_1} = \frac{Q_2}{C_2} = U_m$.

L'expression recherchée s'écrit :

$$u(t) = \frac{Q_1}{C_1} \cos(\omega_0 t) = \frac{Q_2}{C_2} \cos(\omega_0 t)$$

3. Pour trouver l'expression des charges en fonction du temps, utilisons les expressions $q_1(t) = C_1 u(t)$ et $q_2(t) = C_2 u(t)$:

$$q_1(t) = Q_1 \cos(\omega_0 t) \text{ et } q_2(t) = Q_2 \cos(\omega_0 t)$$

4. Définissons les différentes intensités sur un schéma :

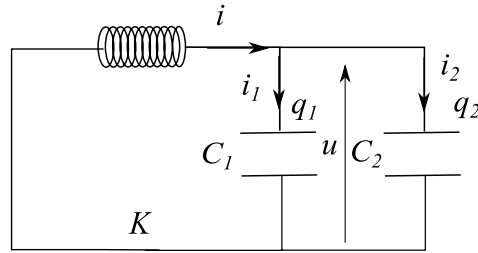


Figure 4

L'intensité i est celle traversant la bobine, il s'agit donc de l'intensité du circuit de la figure 3.

Exprimons les intensités i_1 et i_2 en dérivant les charges :

$$i_1 = \frac{dq_1}{dt} = -Q_1\omega_0 \sin(\omega_0 t)$$

$$i_2 = \frac{dq_2}{dt} = -Q_2\omega_0 \sin(\omega_0 t)$$

D'après la loi des nœuds, $i = i_1 + i_2 = -(Q_1 + Q_2)\omega_0 \sin(\omega_0 t)$.

Exercice 3.2. Condensateurs en série **

On s'intéresse au circuit électrique ci-dessous :

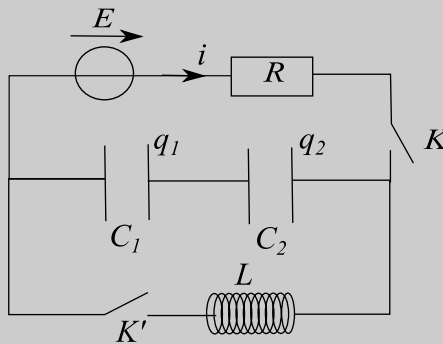


Figure 5

Les condensateurs sont initialement déchargés. Pour des temps $t < 0$, l'interrupteur K est fermé, K' est ouvert et, une fois le régime permanent établi, les condensateurs portent les charges Q_1 et Q_2 .

1. Donner les expressions des charges Q_1 et Q_2 en fonction des capacités des condensateurs C_1 et C_2 et de la force électromotrice E .

2. À l'instant $t = 0$, on ferme K' et on ouvre K . Établir l'expression de la tension aux bornes du condensateur de capacité C_1 . On fera apparaître la pulsation propre du circuit ω_0 dont on donnera l'expression en fonction de L , C_1 et C_2 .

Le circuit étudié est composé d'une bobine et de deux condensateurs. Dans la première question, on étudie la charge des condensateurs et dans une seconde, on étudie un régime libre.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les associations en série de condensateurs ;
- la résolution d'équation différentielle du second ordre, associée à un oscillateur harmonique.

Point méthode : il faut faire des schémas sur lesquels les tensions et intensités sont choisies dans le sens correct permettant d'appliquer les expressions :

$$i = C \frac{du}{dt}, q = Cu, i = \frac{dq}{dt}, u_L = L \frac{di_L}{dt} \text{ (voir figures 6 et 7).}$$



1. Pour les temps $t < 0$, le circuit à étudier est le suivant :

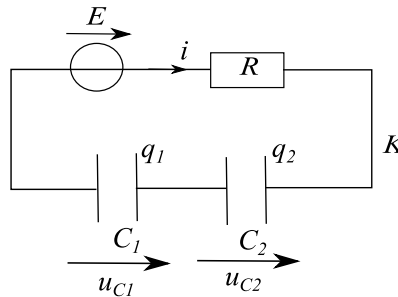


Figure 6

La loi des mailles permet d'écrire :

$$(E = Ri + u_{C1} + u_{C2}) \iff \left(E = Ri + \frac{q_1}{C_1} + \frac{q_2}{C_2} \right)$$

De plus, les condensateurs sont en série donc : $i = \frac{dq_1}{dt} = \frac{dq_2}{dt}$. Ainsi, $dq_1 = dq_2$. On intègre entre $t = 0$, $q_1(0) = q_2(0) = 0$ et le régime permanent, $q_1 = Q_1$ et $q_2 = Q_2$:

$$\left(\int_0^{Q_1} dq_1 = \int_0^{Q_2} dq_2 \right) \iff (Q_1 = Q_2)$$

En effectuant l'intégration entre l'instant $t = 0$ et un instant quelconque, nous pouvons écrire qu'à n'importe quel instant t , $q_1 = q_2$.

En régime permanent, les condensateurs se comportent comme des interrupteurs ouverts, et ainsi $i = 0$. La loi des mailles devient :

$$E = \frac{Q_1}{C_1} + \frac{Q_1}{C_2} = \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) Q_1$$

On constate ici que $\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)$ est la capacité du condensateur équivalent à l'association série de deux condensateurs.



$$Q_1 = Q_2 = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} E$$

2. À partir de l'instant $t = 0$, le circuit à étudier est le suivant :

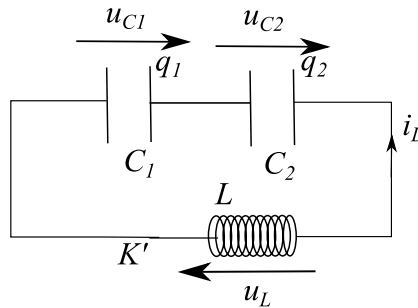


Figure 7

Les condensateurs étant en série, on montre, par le même raisonnement que dans la question 1, qu'ils portent la même charge et qu'ainsi :

$$C_1 u_{C1} = C_2 u_{C2}$$

Afin de trouver l'équation différentielle suivie par u_{C1} , appliquons la loi des mailles :

$$\begin{aligned} u_L + u_{C1} + u_{C2} &= 0 \\ L \frac{di_L}{dt} + u_{C1} + \frac{C_1}{C_2} u_{C1} &= 0 \end{aligned}$$

Or, $i_L = C_1 \frac{du_{C1}}{dt}$ donc $\frac{di_L}{dt} = C_1 \frac{d^2 u_{C1}}{dt^2}$

et ainsi $LC_1 \frac{d^2 u_{C1}}{dt^2} + \left(1 + \frac{C_1}{C_2} \right) u_{C1} = 0$.

Écrivons l'équation différentielle afin de faire apparaître ω_0 , la période propre du circuit :

$$\frac{d^2 u_{C1}}{dt^2} + \frac{1}{L} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) u_{C1} = 0$$

On note ainsi : $\omega_0 = \sqrt{\frac{1}{L} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right)}$.

Il reste à résoudre cette équation différentielle. La solution est de la forme :

$$u_{C1}(t) = U_{C1m} \cos(\omega_0 t + \varphi)$$

U_{C1m} et φ sont des constantes d'intégration déterminées grâce aux conditions initiales.

Point méthode : les conditions initiales sont obtenues en utilisant le fait que la tension aux bornes d'un condensateur et l'intensité du courant qui traverse une bobine sont des fonctions continues du temps.



$$u_{C1}(t = 0) = u_{C1}(t = 0^-) = \frac{Q_1}{C_1} = \frac{C_2}{C_1 + C_2} E \text{ d'après la continuité de } u_{C1}.$$

$i_L(t = 0) = i_L(t = 0^-) = 0$ car initialement, K' est ouvert par continuité de l'intensité du courant la parcourant.

Point méthode : pour traduire cette seconde condition initiale, nous devons tout d'abord exprimer $i(t)$ à un instant t et **ensuite** prendre la valeur lorsque $t = 0$.



$$i_L = C_1 \frac{du_{C1}}{dt} = C_1 \times (-U_{C1m} \omega_0 \sin(\omega_0 t + \varphi))$$

Les deux conditions initiales s'écrivent donc :

$$\frac{C_2}{C_1 + C_2} E = U_{C1m} \cos(\varphi) \quad (1)$$

$$0 = -C_1 U_{C1m} \omega_0 \sin(\varphi) \quad (2)$$

(2) permet de choisir $\varphi = 0$ et alors, (1) permet d'écrire :

$$\frac{C_2}{C_1 + C_2} E = U_{C1m}$$

L'expression recherchée s'écrit : $u(t) = \frac{C_2}{C_1 + C_2} E \cos(\omega_0 t)$.

Régimes sinusoïdaux forcés

Exercice 4.1. Détermination de résistance et d'inductance à partir d'un oscillogramme (d'après ENTSIM 2009) **

On place, en série avec une bobine réelle, un résistor de résistance $R = 40 \Omega$ et un condensateur de capacité $C = 10 \mu\text{F}$. Le G.B.F. (générateur basses fréquences) est réglé pour délivrer une tension sinusoïdale de fréquence $f = 250 \text{ Hz}$ (la pulsation sera notée ω) et de valeur crête à crête de 10 V . Deux tensions sont visualisées sur un oscilloscope.

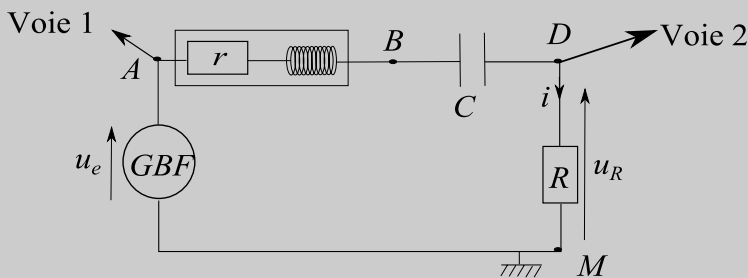


Figure 1

On obtient un oscillogramme équivalent au graphe suivant (en ordonnées, les tensions s'expriment en V et en abscisse, le temps s'exprime en ms). $u_e(t)$ est la courbe de plus grande amplitude.

1. Déterminer l'amplitude U_e de la tension u_e et l'amplitude U_R de la tension u_R .
2. Déterminer l'amplitude I du courant i .
3. Rappeler l'expression générale de l'impédance réelle Z d'un dipôle quelconque. Calculer alors l'impédance Z_{AM} du dipôle AM .
4. Des deux tensions, $u_R(t)$ et $u_e(t)$, laquelle, et pourquoi d'après l'oscillogramme, est en avance sur l'autre ?
5. Déterminer précisément, à partir de l'oscillogramme, le déphasage $\varphi_{u_e/i}$ entre u_e et i .
6. Écrire l'expression générale de l'impédance complexe \underline{Z}_{AM} en fonction de r , R , L , C , ω .

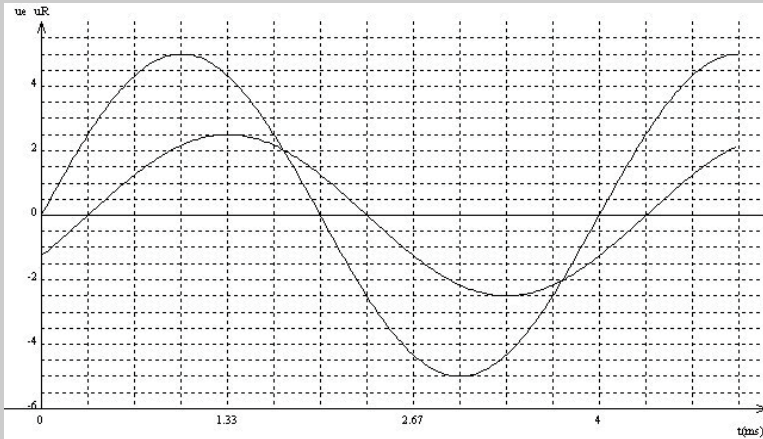


Figure 2

7. Écrire l'expression de l'impédance complexe \underline{Z}_{AM} en fonction de son module Z_{AM} et du déphasage $\varphi_{u_e/i}$.
 8. Exprimer r en fonction de R , Z_{AM} et $\varphi_{u_e/i}$. Calculer sa valeur.
 9. Exprimer L en fonction de C , ω , Z_{AM} et $\varphi_{u_e/i}$. Calculer sa valeur.
- On notera j le nombre complexe, tel que $j^2 = -1$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la lecture d'un oscillogramme ;
- l'utilisation des nombres complexes ;
- le déphasage d'une grandeur par rapport à une autre.



1. L'oscillogramme permet de lire les amplitudes : $U_{em} = 5 \text{ V}$ et $U_{Rm} = 2,5 \text{ V}$.

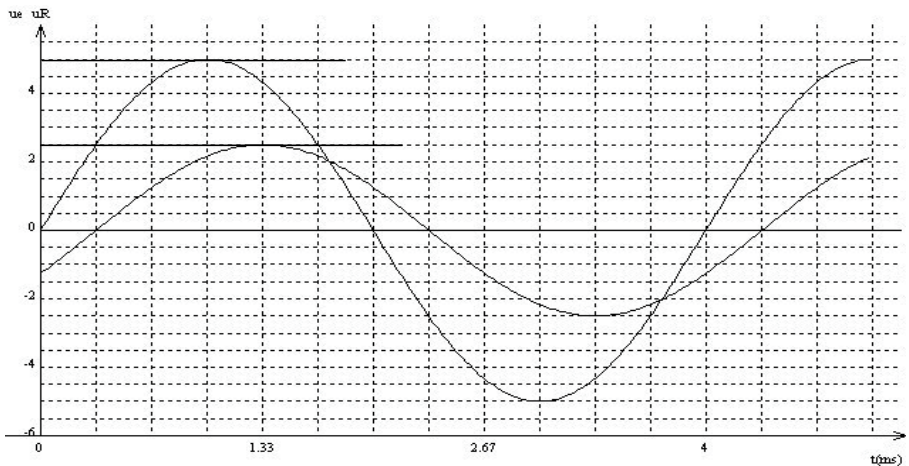


Figure 13

2. En régime sinusoïdal forcé, les amplitudes de la tension aux bornes d'un dipôle et de l'intensité du courant le traversant sont reliées par l'impédance réelle. Aux bornes d'un résistor, nous avons : $U_{Rm} = RI$. L'amplitude de l'intensité est donc donnée par :

$$I_m = \frac{U_{Rm}}{R} = \frac{2,5}{40} = 62 \text{ mA}$$

3.

L'impédance réelle d'un dipôle quelconque est par définition le rapport : $Z = \frac{U_m}{I_m}$ où U_m et I_m sont les amplitudes de la tension aux bornes du dipôle et de l'intensité traversant le dipôle.



u_e est la tension aux bornes du dipôle AM donc l'impédance réelle de ce dipôle est :

$$Z_{AM} = \frac{U_{em}}{I} = R \frac{U_{em}}{U_{Rm}} = 40 \times \frac{5}{2,5} = 80 \Omega$$

4. Si l'on s'intéresse aux deux maxima les plus proches, u_e atteint son maximum avant u_R , donc u_e est en avance de phase sur u_R .

5. On lit le décalage temporel sur l'oscillogramme, on le convertit en déphasage grâce à l'expression :

$$\varphi_{u_e/i} = 2\pi \frac{\Delta t}{T} = 2\pi \times \frac{1/3}{4} = \frac{\pi}{6} \text{ rad} = 30^\circ$$



$\Delta t = 1/3$ ms est le décalage temporel. L'énoncé demande le déphasage.



6. Les dipôles sont en série, on somme leurs impédances complexes :

$$\underline{Z}_{AM} = R + r + L\omega j + \frac{1}{C\omega j}$$

Il ne faut pas sommer les impédances réelles.

Écrire $Z_{AM} = R + r + L\omega + \frac{1}{C\omega}$ est faux.



7. Par définition de l'impédance complexe d'un dipôle, nous pouvons écrire pour le dipôle AM : $\underline{Z}_{AM} = \frac{u_e}{i}$

Tout nombre complexe s'écrit : $\underline{z} = |\underline{z}|e^{j\theta}$ où $|\underline{z}|$ est le module du complexe et θ son argument.



Exprimons le module de \underline{Z}_{AM} : $|\underline{Z}_{AM}| = \frac{|u_e|}{|i|} = \frac{U_{em}}{I} = Z_{AM}$.

Exprimons l'argument de \underline{Z}_{AM} : $\arg \underline{Z}_{AM} = \arg \underline{u}_e - \arg \underline{i} = \varphi_{u_e/i}$.

Ainsi : $\underline{Z}_{AM} = Z_{AM} \exp(j\varphi_{u_e/i})$.

8. Nous avons ainsi deux expressions de \underline{Z}_{AM} :

$$\underline{Z}_{AM} = Z_{AM} \exp(j\varphi_{u_e/i})$$

$$\underline{Z}_{AM} = R + r + L\omega j + \frac{1}{C\omega j} = (R + r) + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right) j$$

Pour trouver r , exprimons la partie réelle de \underline{Z}_{AM} de deux façons différentes :

$$(R + r) = Z_{AM} \cos(\varphi_{u_e/i})$$

Nous en déduisons :

$$r = Z_{AM} \cos(\varphi_{u_e/i}) - R$$

$$r = 80 \times \cos(30) - 40 = 29 \Omega$$

$$\underline{Z}_{AM} = (R + r) + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right) j$$

9. Pour trouver L , exprimons la partie imaginaire de \underline{Z}_{AM} de deux façons différentes :

$$L\omega - \frac{1}{C\omega} = Z_{AM} \sin \varphi_{u_e/i}$$

Or $\omega = 2\pi f$ donc :

$$L = \frac{1}{2\pi f} \left(Z_{AM} \sin(\varphi_{u_e/i}) + \frac{1}{2\pi f C} \right)$$

$$L = \frac{1}{2\pi \times 250} \left(80 \times \sin(30) + \frac{1}{2\pi \times 250 \times 10 \cdot 10^{-6}} \right) = 66 \text{ mH}$$

Exercice 4.2. Fonction de transfert (d'après DEUG 2005) *

Un dipôle électrocinétique AB est constitué d'un condensateur de capacité $C = 10 \mu\text{F}$, d'une bobine B , supposée idéale, d'inductance L et d'un conducteur ohmique de résistance $R = 20 \Omega$, montés en série. Ce dipôle AB est alimenté par un générateur de tension sinusoïdale : $u_c(t) = U_{e,m} \cos \omega t$ de période T et de pulsation ω .

On pose $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, $x = \frac{\omega}{\omega_0}$ et $Q = \frac{L\omega_0}{R}$.

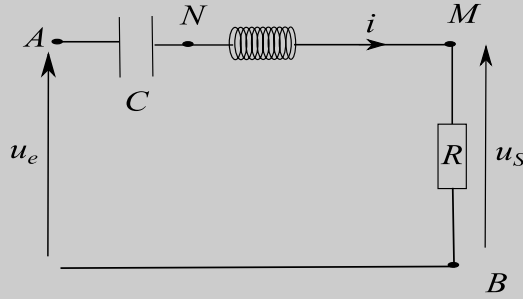


Figure 4

1. Écrire l'impédance complexe \underline{Z}_{AB} du dipôle AB .
2. Exprimer en fonction de R, L, C et ω la fonction de transfert définie par le rapport complexe $\underline{H} = \frac{u_s}{u_e}$.
3. Donner en fonction de Q et x une expression simplifiée de \underline{H} de la fonction de transfert.
4. Cette fonction \underline{H} est caractérisée par son argument $\varphi(x)$ (ou déphasage entre les deux tensions u_s et u_e). Déterminer la valeur de x pour laquelle ces deux tensions sont en phase.
5. \underline{H} est aussi caractérisée par son gain (ou module) $G(x)$. Montrer que, quelle que soit la valeur de Q , $G(x)$ admet une valeur maximale G_{\max} .

Cet exercice fait appel à l'utilisation des nombres complexes pour l'étude de déphasage et de module.



1. Les trois dipôles sont parcourus par la même intensité, ils sont donc associés en série. L'impédance complexe équivalente est alors la somme des trois impédances complexes :

$$\underline{Z}_{AB} = \frac{1}{C\omega j} + L\omega j + R + R + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right) j$$



Il ne faut pas sommer les impédances réelles.

Écrire $Z_{AB} = \frac{1}{C\omega} + L\omega + R$ est faux.

L'impédance réelle est le module de l'impédance complexe. Ici, on aurait :

$$Z_{AB} = \sqrt{R^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right)^2}$$



2. On peut utiliser le diviseur de tension : $\underline{u}_s = \frac{R}{\underline{Z}_{AB}} \underline{u}_e$ d'où

$$\underline{H} = \frac{R}{R + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega} \right) j}$$

Le résultat est aussi accessible en utilisant la loi d'Ohm et la loi d'additivité des tensions en complexes.

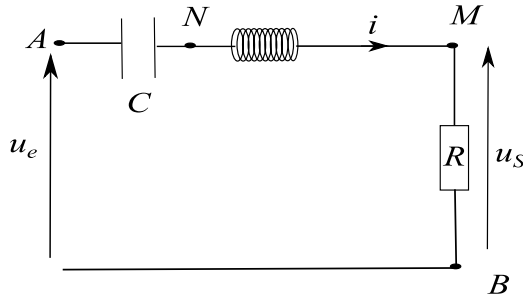


Figure 5

$$\underline{u}_s = R\underline{i}$$

$$\underline{u}_e = \underline{u}_C + \underline{u}_L + \underline{u}_s = \frac{1}{C\omega j} \underline{i} + L\omega j \underline{i} + R\underline{i} = \underline{Z}_{AB} \underline{i}$$

Le rapport membre à membre des deux expressions donne le résultat recherché.



3. Dans l'expression de \underline{H} trouvée dans la question précédente, divisons le numérateur et le dénominateur par R :

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + \left(\frac{L}{R}\omega - \frac{1}{RC\omega} \right) j}$$

D'après les expressions de Q et de ω_0 données par l'énoncé, nous pouvons écrire : $\frac{L}{R} = \frac{Q}{\omega_0}$ et $\omega_0 = \frac{L}{R} \omega_0^2 = \frac{1}{RC}$.

Ceci permet de trouver l'expression simplifiée de \underline{H} demandée :

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + \left(\frac{Q}{\omega_0}\omega - \frac{Q\omega_0}{\omega} \right) j}$$

$$\underline{H} = \frac{1}{1 + \left(Qx - \frac{Q}{x} \right) j} = \frac{1}{1 + Q \left(x - \frac{1}{x} \right) j}$$

4. $\underline{H} = \frac{u_s}{u_e}$ donc $\varphi = \arg(\underline{H}) = \arg(\underline{u_s}) - \arg(\underline{u_e})$

Les deux tensions sont en phase si \underline{H} est réel donc si son argument est nul.

Point mathématique : si l'on note θ l'argument d'un nombre complexe,
 $\tan \theta = \frac{\text{partie imaginaire}}{\text{partie réelle}}$.



$$\underline{H} = \frac{1}{1 + Q \left(x - \frac{1}{x} \right) j}$$

donc : $\varphi = \arg(\underline{H}) = -\arg \left(1 + Q \left(x - \frac{1}{x} \right) j \right)$

$$\tan(-\varphi) = Q \left(x - \frac{1}{x} \right)$$

Si $\arg(\underline{H}) = 0$, alors $\tan(-\varphi) = 0$. Ceci est obtenu lorsque $x - \frac{1}{x} = 0$, c'est-à-dire lorsque $x^2 = 1$. Les deux tensions sont en phase lorsque $x = 1$ (x est par définition positif).

5. Exprimons le module de \underline{H} :

$$G(x) = \frac{1}{\sqrt{1 + Q^2 \left(x - \frac{1}{x} \right)^2}}$$

Le raisonnement que l'on va faire est le même que celui utilisé pour montrer le phénomène de résonance.



$G(0) = 0$ et $G(\infty) = 0$ donc $G(x)$ (qui est une grandeur positive) passe par un maximum. Il suffit donc de chercher un extremum.

$G(x)$ admet un extremum si son dénominateur admet un extremum.

On étudie donc la fonction $f(x) = 1 + Q^2 \left(x - \frac{1}{x} \right)^2$.

Cette fonction admet un extremum si sa dérivée est nulle.

$$f'(x) = 2Q^2 \left(x - \frac{1}{x} \right) \left(1 + \frac{1}{x^2} \right)$$

$$f'(x) = 0 \text{ pour } x = 1.$$

Nous pouvons conclure que le gain $G(x)$ passe par un maximum pour $x = 1$ et qu'alors $G(x = 1) = G_{\max} = 1$.

Exercice 4.3. Circuit électrique anti-résonant (d'après ENSTIM 2010) **

On s'intéresse au circuit suivant, alimenté par une source de tension sinusoïdale de f.e.m. $e(t) = E_0 \cos(\omega t)$.

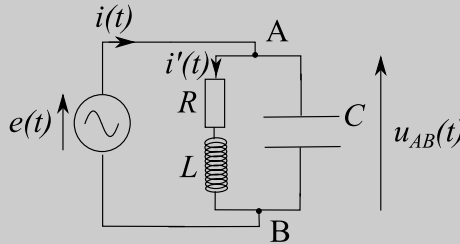


Figure 6

La bobine idéale a une inductance $L = 0,10 \text{ H}$, le conducteur ohmique une résistance $R = 10 \Omega$ et le condensateur une capacité $C = 1,0 \text{ nF}$.

On notera j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$ et on pose $\omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$.

On notera respectivement I et I' les amplitudes de \underline{i} (courant dans le circuit général) et de \underline{i}' (courant dans la branche constituée par la bobine et le conducteur ohmique).

1. Calculer l'impédance complexe du dipôle AB .
2. En déduire que le module au carré de l'impédance du dipôle AB s'écrit :

$$Z^2(\omega) = \frac{R^2 + L^2\omega^2}{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2}$$

3. Une dérivation non demandée montre que $Z(\omega)$ passe par un extremum pour une pulsation ω'_0 qui vérifie : $\omega_0'^2 = \omega_0^2 \left[\sqrt{1 + \frac{2R^2C}{L}} - \frac{R^2C}{L} \right]$.

a) Vérifier que $\frac{R^2C}{L} \ll 1$.

b) Montrer que $\omega'_0 \simeq \omega_0$ à l'aide d'un développement limité.

4. Donner les limites de $Z(\omega)$ en 0 et en l'infini. Donner l'allure des variations de cette fonction en précisant la valeur de $Z(\omega'_0) = Z_m$. Justifier que l'on parle d'« antirésonance » en intensité lorsque $\omega = \omega'_0$.

5. Établir une relation entre \underline{i} , \underline{i}' , R , L , C et ω .

6. Montrer qu'à l'antirésonance, I' est beaucoup plus grand que I .

Dans cet exercice, il est demandé d'étudier l'amplitude complexe d'un circuit afin d'expliquer la notion d'antirésonance. Une des difficultés de cet exercice est l'utilisation de résultats mathématiques (développements limités et limites).

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'utilisation des nombres complexes ;
- les associations en série ou en parallèle d'impédances complexes ;
- les développements limités et l'étude de fonction.



1. On passe en notation complexe :

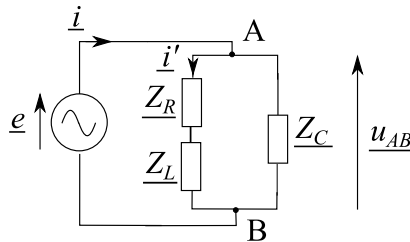


Figure 7

La bobine et la résistance sont parcourues par la même intensité, ils sont donc associés en série, et cet ensemble {bobine + résistance} est associé en parallèle avec le condensateur, d'où :

$$\frac{1}{\underline{Z}_{AB}} = \frac{1}{\underline{Z}_R + \underline{Z}_L} + \frac{1}{\underline{Z}_C} = \frac{1}{R + jL\omega} + jC\omega = \frac{jC\omega(R + jL\omega) + 1}{R + jL\omega}$$

$$\underline{Z}_{AB}(\omega) = \frac{R + jL\omega}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega}$$



Il ne faut pas sommer les impédances réelles : écrire $\frac{1}{Z_{AB}} = \frac{1}{R + L\omega} + C\omega$ est faux.



2. L'impédance réelle est le module de l'impédance complexe. Ici, on a :

$$Z(\omega) = |\underline{Z}_{AB}(\omega)| = \frac{\sqrt{R^2 + L^2\omega^2}}{\sqrt{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2}}$$

Par conséquent :

$$Z^2(\omega) = \frac{R^2 + L^2\omega^2}{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2\omega^2}$$

3. a) Faisons l'application numérique :

$$\frac{R^2C}{L} = \frac{10^2 \times 10^{-9}}{0,10} = 10^{-6} \ll 1 \text{ car } \frac{R^2C}{L} < \frac{1}{10}$$

b)

Point mathématique : le développement limité du 1^{er} ordre de $\sqrt{1+x}$ en (c'est-à-dire lorsque x est négligeable devant 1) s'écrit $\sqrt{1+x} = 1 + \frac{x}{2} + o(x)$, et on peut en prendre un équivalent $\sqrt{1+x} \simeq 1 + \frac{x}{2}$.



Dans la mesure où $\frac{R^2C}{L} \ll 1$, on peut prendre un équivalent :

$$\sqrt{1 + \frac{2R^2C}{L}} \simeq 1 + \frac{R^2C}{L}$$

$$\text{Donc : } \omega_0'^2 = \omega_0^2 \left[\sqrt{1 + \frac{2R^2C}{L}} - \frac{R^2C}{L} \right] \simeq \omega_0^2 \left(1 + \frac{R^2C}{L} - \frac{R^2C}{L} \right).$$

($\omega_0'^2 \simeq \omega_0^2$) \Leftrightarrow ($\omega_0' \simeq \omega_0$) (une pulsation propre est par définition positive).

4. Cherchons les limites de $Z(\omega)$ en 0 et en l'infini.

• quand $\omega \rightarrow 0$: $Z(\omega) \rightarrow R$

• quand $\omega \rightarrow +\infty$: $Z(\omega) \simeq \frac{\sqrt{L^2\omega^2}}{\sqrt{L^2C^2\omega^4}} = \frac{L\omega}{LC\omega^2} = \frac{1}{C\omega} \rightarrow 0$

$$Z(\omega) \rightarrow \frac{\sqrt{L^2\omega^2}}{\sqrt{L^2C^2\omega^4}} = \frac{L\omega}{LC\omega^2} = \frac{1}{C\omega} \rightarrow 0$$

Or $\omega_0' \simeq \omega_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$, on a :

$$Z(\omega_0') = Z_m = \frac{\sqrt{R^2 + \frac{L^2}{LC}}}{\sqrt{\left(1 - \frac{LC}{LC}\right)^2 + R^2C^2 \frac{1}{LC}}} = \frac{\sqrt{R^2 + \frac{L}{C}}}{\sqrt{\frac{R^2C}{L}}}$$

Faisons l'application numérique :

$$Z(\omega_0') = Z_m = \frac{\sqrt{10^2 + \frac{0,10}{1,0 \cdot 10^{-9}}}}{\sqrt{\frac{10^2 \times 1,0 \cdot 10^{-9}}{0,10}}} = 1,0 \cdot 10^7 \Omega$$

On obtient alors le tableau de variation suivant :

ω	0	$\omega_0' \simeq \omega_0$	$+\infty$
$Z(\omega)$	R	Z_m	0

Par définition de l'impédance réelle du dipôle AB , nous pouvons écrire :

$$Z(\omega) = \frac{E_0}{I}, \text{ où } I \text{ est l'amplitude de l'intensité } i. \text{ Ainsi : } I = \frac{E_0}{Z(\omega)}.$$

Lorsque $\omega = \omega'_0 \simeq \omega_0$, $Z(\omega'_0)$ est maximale donc I est minimale. Il y a anti-résonance en intensité.

Point méthode : on a résonance en intensité dans un circuit quand l'amplitude de l'intensité passe par un maximum. Par analogie l'antirésonance a lieu quand l'amplitude de l'intensité est minimale.



5. On repart du circuit de la figure 7.

D'après la loi d'Ohm généralisée :

$$\begin{aligned} \underline{u}_{AB} &= (\underline{Z}_R + \underline{Z}_L) \times \underline{i}' = \underline{Z}_{AB} \times \underline{i} \\ (R + jL\omega) \times \underline{i}' &= \frac{R + jL\omega}{1 - LC\omega^2 + jRC\omega} \times \underline{i} \\ \underline{i} &= (1 - LC\omega^2 + jRC\omega) \times \underline{i}' \end{aligned}$$

6. En utilisant la relation précédente, on peut écrire l'égalité des modules :

$$I(\omega) = \sqrt{(1 - LC\omega^2)^2 + R^2C^2 + R^2C^2\omega^2} \times I'(\omega)$$

À l'antirésonance, $\omega = \omega'_0 = \frac{1}{\sqrt{LC}}$

$$I(\omega'_0) = \sqrt{\left(1 - \frac{LC}{LC}\right)^2 + R^2C^2 \frac{1}{LC}} \times I'(\omega'_0) = \sqrt{\frac{R^2C}{L}} \times I'(\omega'_0)$$

$$I(\omega'_0) = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{L}{C}} \times I(\omega_0)$$

A.N : $I'(\omega'_0) = 10^3 \times I(\omega_0)$

Par conséquent, à l'antirésonance, on a bien $I'(\omega'_0) \gg I(\omega_0)$.

Exercice 4.4. Facteur de puissance (d'après ENTSIM 2009) *

1. En régime sinusoïdal forcé, la tension aux bornes d'un dipôle s'écrit $u(t) = U_m \cos(\omega t)$ et l'intensité du courant le traversant $i(t) = I_m \cos(\omega t - \varphi)$. Donner la signification des grandeurs U_m , I_m , ω et φ .

2. Donner la relation entre amplitude et valeur efficace. Comment peut-on mesurer chacune de ces grandeurs ?

3. Rappeler la définition de la puissance active d'un dipôle. Donner son expression en fonction de la tension efficace, de l'intensité efficace et du facteur de puissance d'un dipôle.

On s'intéresse au circuit suivant, pour lequel on fait varier cette capacité C' jusqu'à ce que, en observant l'oscilloscope, u_R et u_e soient en phase.

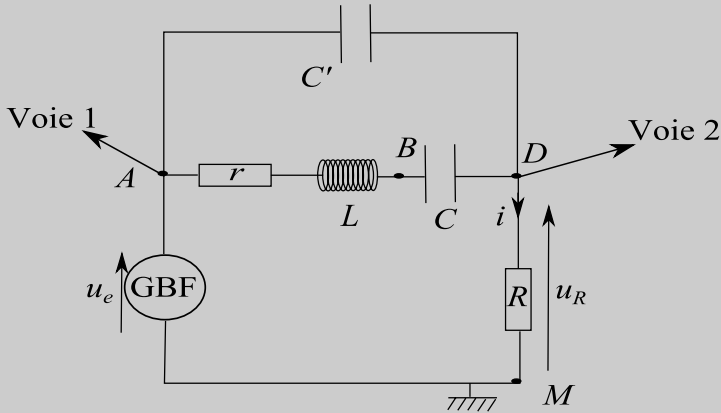


Figure 8

4. Quelle est la valeur du facteur de puissance du dipôle compris entre les bornes A et M ?
5. Quelle est alors la valeur du facteur de puissance du dipôle AD compris entre les bornes A et D ?
6. Montrer qu'alors l'admittance complexe Y_{AD} du dipôle AD est réelle.
7. Exprimer Y_{AD} en fonction de r, L, C, C' et de la pulsation ω .
8. Déterminer C' en fonction de r, L, C, ω .



1. U_m et I_m sont les amplitudes de la tension et de l'intensité. ω est la pulsation imposée par le G.B.F. φ est le déphasage de la tension par rapport à l'intensité.

2. Les amplitudes et les valeurs efficaces sont reliées par l'expression : $U_{eff} = \frac{U_m}{\sqrt{2}}$ et $I_{eff} = \frac{I_m}{\sqrt{2}}$. Les amplitudes se mesurent à partir d'un oscillogramme (voir exercice 1 de ce chapitre). Les valeurs efficaces se mesurent à partir d'un multimètre en mode AC.

3. La puissance active est la moyenne des puissances instantanées. Soit un dipôle soumis à une tension de valeur efficace U_{eff} et I_{eff} parcouru par un courant dont l'intensité a une valeur efficace, la puissance active du dipôle s'écrit :

$$\mathcal{P}_a = U_{eff} I_{eff} \cos \varphi$$

Par définition, $\cos \varphi$ est le facteur de puissance du dipôle.

La démonstration de cette expression a été demandée dans l'épreuve de physique Agro-Véto 2009. Comme les fonctions sont sinusoïdales de période T , voici la méthode mathématique pour exprimer la moyenne :

$$\mathcal{P}_a = \frac{1}{T} \int_0^T u(t)i(t) dt$$

$$\mathcal{P}_a = \frac{1}{T} \int_0^T U_m \cos(\omega t) \times I_m \cos(\omega t - \varphi) dt$$

$$\mathcal{P}_a = \frac{2U_{eff}I_{eff}}{T} \int_0^T \cos(\omega t)(\cos(\omega t)\cos \varphi + \sin(\omega t)\sin \varphi) dt$$

$$\begin{aligned} \mathcal{P}_a &= \frac{2U_{eff}I_{eff}}{T} \cos \varphi \int_0^T \cos(\omega t)\cos(\omega t) dt \\ &\quad + \frac{2U_{eff}I_{eff}}{T} \sin \varphi \int_0^T \cos(\omega t)\sin(\omega t) dt \end{aligned}$$

Or, comme les fonctions sont périodiques :

$$\int_0^T \cos(\omega t)\sin(\omega t) dt = 0$$

$$\begin{aligned} \int_0^T \cos(\omega t)\cos(\omega t) dt &= \frac{1}{2} \int_0^T (1 + \cos(2\omega t)) dt \\ &= \frac{1}{2} \int_0^T dt + \frac{1}{2} \int_0^T \cos(2\omega t) dt = \frac{T}{2} + 0 \end{aligned}$$

On trouve bien l'expression de la puissance active :

$$\mathcal{P}_a = \frac{2U_{eff}I_{eff}}{T} \cos \varphi \times \frac{T}{2} = U_{eff}I_{eff} \cos \varphi$$



4. u_e est la tension aux bornes du dipôle AM , u_R est proportionnelle à l'intensité traversant le dipôle ($u_R = Ri$).

D'après l'énoncé, u_R et u_e sont en phase donc la tension aux bornes du dipôle AM et le courant qui le traverse sont en phase ; cela se traduit par $\varphi = 0$ donc par $\cos \varphi = 1$.

5. Pour le dipôle AD , cherchons le déphasage entre la tension à ses bornes u_{AD} et l'intensité du courant le parcourant.

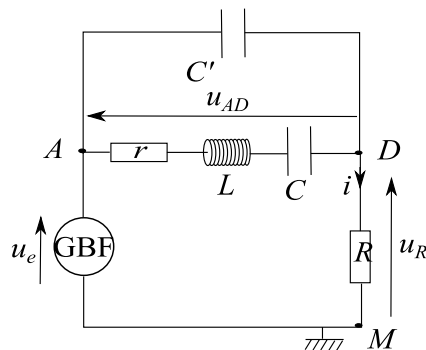


Figure 9

La loi des mailles nous permet d'écrire : $u_{AD} = u_e - u_R$.

D'après l'énoncé, u_e et u_R sont en phase donc u_e est proportionnelle à u_R .

Ainsi, u_{AD} est proportionnelle à u_R .

u_{AD} est ainsi proportionnelle à i donc le déphasage entre u_{AD} et i est nul, $\cos \varphi = 1$ pour le dipôle AD .

6. Pour montrer que l'admittance complexe du dipôle AD est réelle, montrons que son argument est nul.

$$\underline{u}_{AD} = \underline{Z}_{AD} \underline{i} = \frac{\underline{i}}{\underline{Y}_{AD}} \text{ donc } \underline{Y}_{AD} = \frac{\underline{i}}{\underline{u}_{AD}}.$$

Exprimons l'argument : $\arg \underline{Y}_{AD} = \arg \underline{i} - \arg \underline{u}_{AD}$.

Le déphasage entre u_{AD} et i est nul d'après la question précédente, donc $\arg \underline{Y}_{AD} = 0$, \underline{Y}_{AD} est réelle.

7. Le condensateur C' est en parallèle avec l'association série (r, L, C) . L'admittance du dipôle équivalent est la somme des admittances :

$$\underline{Y}_{AD} = C'\omega j + \frac{1}{r + L\omega j + \frac{1}{C\omega j}} = C'\omega j + \frac{1}{\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)j}$$

8. \underline{Y}_{AD} est réelle si sa partie imaginaire est nulle. Cherchons à mettre le complexe sous la forme $a + bj$. Pour cela, multiplions le rapport

$\frac{1}{r + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)j}$ en haut et en bas par le complexe conjugué :

$$\underline{Y}_{AD} = C'\omega j + \frac{r - \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)j}{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2}$$

$$\underline{Y}_{AD} = \frac{r}{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} + \left(C'\omega - \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} \right) j$$

La partie imaginaire est nulle lorsque :

$$C'\omega - \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2} = 0 \iff C'\omega = \frac{L\omega - \frac{1}{C\omega}}{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2}$$

$$C' = \frac{1}{\omega} \times \frac{\left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)}{r^2 + \left(L\omega - \frac{1}{C\omega}\right)^2}$$

$$V_{\max} = \sqrt{2g(H+L) + \frac{mg^2}{k}}$$

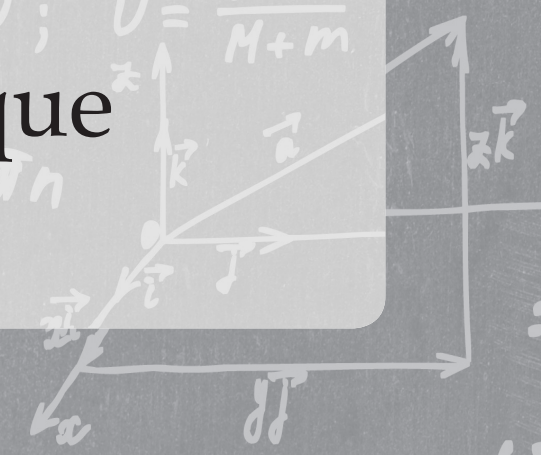
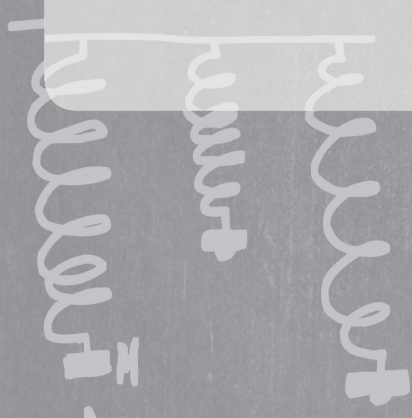
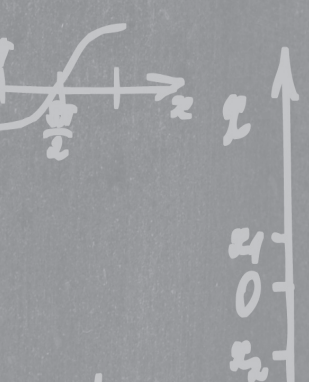
$$mg(H+L) = \frac{mV_{\max}^2}{2} + \frac{k\Delta x^2}{2} - mg\Delta x$$

$$mg = k\Delta x$$

$$mV = (M+m)U; \quad U = \frac{mV_0}{M+m}$$

Mécanique

$$\alpha = \pm \arccos a + 2\pi n$$



$$mg = k\Delta x$$
$$\arctan a + \pi n$$

$$A = \frac{mg}{k} \sqrt{1 + \frac{k}{M+m} \left(\frac{V_0}{g}\right)^2}$$

$$\Delta x = mg/k$$

$$(M+m)g \pm \sqrt{[kx_0 - (M+m)g]^2 + k(M+m)V^2}$$

$$A = (v \dots) / (M+m)U^2 \quad kx_0^2$$

Dynamique du point matériel. Lois de Newton

Exercice 5.1 : Mouvement en coordonnées polaires (d'après Agro TB 2005) *

On étudie les caractéristiques de la trajectoire autour de la Terre du satellite ADEOS II. Ce satellite est utilisé pour observer la terre (son atmosphère, ses océans...) et fournir ainsi des données importantes permettant d'étudier les changements climatiques. L'étude du mouvement se fera dans le référentiel géocentrique \mathcal{R}_0 , supposé galiléen. Le satellite, de masse m , est assimilé à un point matériel M , décrivant une trajectoire plane, circulaire, de rayon $r = OM$, de centre O , centre de la Terre.

On repère la position du satellite dans le plan de sa trajectoire par ses coordonnées polaires : $r = OM$, $\theta = (Ox, OM)$. On utilisera la base polaire $(\vec{u}_r; \vec{u}_\theta)$ définie à la figure 1.

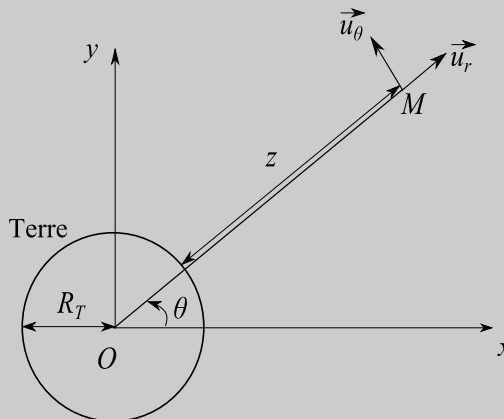


Figure 1

L'altitude z du satellite est définie par $r = R_T + z$ où R_T est le rayon de la Terre.

Données numériques :

Constante de gravitation universelle : $G = 6,67 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

Masse de la terre :	$M_T = 6,00 \cdot 10^{24} \text{ kg}$
Rayon de la terre :	$R_T = 6\,400 \text{ km}$
Masse du satellite :	$m = 3,68 \cdot 10^3 \text{ kg}$
Altitude de la trajectoire du satellite :	$z = 800 \text{ km}$

Vitesse du satellite

1. Exprimer la force exercée par la terre sur le satellite en fonction de G , m , M_T , R_T , z et d'un vecteur de base \vec{u}_r ou \vec{u}_θ .
2. Préciser les expressions dans la base polaire des vecteurs position, vitesse et accélération.
3. À partir de la relation fondamentale de la dynamique, montrer que le mouvement est uniforme et exprimer la norme V de la vitesse du satellite sur son orbite circulaire en fonction de G , M_T , R_T et z .
4. Calculer numériquement V .

Période de révolution

5. Établir l'expression de la période de révolution T du satellite en fonction de G , M_T , R_T et z . Cette relation est la troisième loi de Kepler.
6. Calculer numériquement T .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la cinématique en coordonnées polaires ;
- l'application du principe fondamental de la dynamique P.F.D. (ou seconde loi de Newton) ;
- la projection du P.F.D. dans la base polaire.

Pour tout exercice de mécanique, il est indispensable de préciser le référentiel d'étude, la base utilisée pour les projections et le système étudié. Un bilan cinématique dans la base adaptée est par ailleurs toujours utile (même s'il n'est pas demandé par l'énoncé).



Référentiel d'étude : référentiel géocentrique supposé galiléen.
 Base de projection : base polaire
 Système : {satellite}

1. La force exercée par la Terre sur le satellite s'écrit :

$$\vec{f} = -\frac{GmM_T}{(R_T + z)^2} \vec{u}_r.$$

2. Dans la base polaire, nous pouvons écrire : $\vec{OM} = r\vec{u}_r$, où r est constant car le mouvement du satellite est circulaire.

$$\vec{v} = r\dot{\theta}\vec{u}_\theta$$

En effet, $\vec{v} = \frac{d\vec{OM}}{dt} = \frac{dr}{dt} \vec{u}_r + r \frac{d\vec{u}_r}{dt}$.

$\frac{dr}{dt} = 0$ car r est constant et $\frac{d\vec{u}_r}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \vec{u}_\theta$, comme on peut le montrer en décomposant les vecteurs de base polaires dans la base cartésiennes :

$$\vec{u}_r = \cos(\theta)\vec{u}_x + \sin(\theta)\vec{u}_y \quad \text{et} \quad \vec{u}_\theta = -\sin(\theta)\vec{u}_x + \cos(\theta)\vec{u}_y$$

Dérivons par rapport au temps :

$$\frac{d\vec{u}_r}{dt} = \frac{d\vec{u}_r}{d\theta} \times \frac{d\theta}{dt} = (-\sin(\theta)\vec{u}_x + \cos(\theta)\vec{u}_y) \times \frac{d\theta}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \vec{u}_\theta$$

En faisant le même type de calcul, on montre que $\frac{d\vec{u}_\theta}{dt} = -\frac{d\theta}{dt} \vec{u}_r$.



$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = -r\dot{\theta}^2 \vec{u}_r + r\ddot{\theta} \vec{u}_\theta$$

3. Appliquons le principe fondamental de la dynamique au satellite dans le référentiel géocentrique supposé galiléen : $m \vec{a} = \vec{f}$.

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



Il ne faut pas dire que lors d'un mouvement uniforme, la vitesse est constante : dans le cas d'un mouvement circulaire, le vecteur vitesse change sans cesse d'orientation. L'accélération lors d'un mouvement circulaire uniforme n'est pas nulle.

Lors d'un mouvement uniforme et rectiligne, on peut affirmer que le vecteur vitesse est constant et donc que l'accélération est un vecteur nul.



La norme du vecteur vitesse s'écrit : $||\vec{v}|| = |r\dot{\theta}|$.

Projetons le P.F.D. sur \vec{u}_θ : $mr\ddot{\theta} = 0$.

Cela nous permet d'écrire $\ddot{\theta} = 0$ donc $\dot{\theta} = \text{cste}$. La trajectoire du satellite étant circulaire (r est constante), la norme du vecteur vitesse est constante et le mouvement est donc bien uniforme.

$$V = |r\dot{\theta}| = (R_T + z)|\dot{\theta}|$$

Cherchons à exprimer $\dot{\theta}$ en projetant le P.F.D. sur \vec{u}_r :

$$\begin{aligned} \left(-mr\dot{\theta}^2 = -\frac{GmM_T}{(R_T + z)^2}\right) &\iff \left((R_T + z)\dot{\theta}^2 = \frac{GM_T}{(R_T + z)^2}\right) \\ &\iff \left(|\dot{\theta}| = \sqrt{\frac{GM_T}{(R_T + z)^3}}\right) \end{aligned}$$

Ainsi :

$$V = (R_T + z) \sqrt{\frac{GM_T}{(R_T + z)^3}} = \sqrt{\frac{GM_T}{R_T + z}}.$$

Nous aurions pu nous contenter de projeter selon \vec{u}_r : l'expression de V permet de prouver que est constante et donc que le mouvement est uniforme.



$$4. V = \sqrt{\frac{6,67 \cdot 10^{-11} \times 6,00 \cdot 10^{24}}{(6\,400 + 800) \cdot 10^3}} = 7,4 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} = 7,4 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$$

5. La période de révolution T du satellite est le temps qu'il lui faut pour faire un tour : $|\dot{\theta}| = \frac{2\pi}{T}$.

On peut aussi faire le raisonnement suivant : lorsque le satellite a fait un tour, il a parcouru la distance $2\pi(R_T + z)$. Comme sa vitesse est constante, le temps nécessaire pour faire un tour est donc égal à $T = \frac{2\pi(R_T + z)}{V}$.



$$T = 2\pi \sqrt{\frac{(R_T + z)^3}{GM_T}}$$

$$6. T = 2\pi \sqrt{\frac{(6\,400 \cdot 10^3 + 800 \cdot 10^3)^3}{6,67 \cdot 10^{-11} \times 6,00 \cdot 10^{24}}} = 6\,100 \text{ s} = 1 \text{ h } 41 \text{ min}$$

Exercice 5.2. Navire à moteur (d'après G2E 2008) **

Un navire, de masse $m = 10\,000$ tonnes, file en ligne droite, à la vitesse $v_0 = 15$ nœuds. La force de résistance exercée par l'eau sur la coque du bateau est du type : $F = kv^2$ où k est une constante et v la vitesse du bateau.

Un nœud correspond à 1 mile nautique par heure et le mile nautique est égal à 1852 m. On se place dans un référentiel lié au port qui sera supposé galiléen.

1. Calculer la constante k sachant que le moteur fournit une puissance de $\mathcal{P} = 5$ MW à la vitesse v_0 . Le navire est ainsi soumis à une force de propulsion

d'intensité égale à : $F_m = \frac{P}{v_0}$.

2. Le navire stoppe ses machines à la distance X au large de la passe d'entrée d'un port. Déterminer l'expression de la vitesse du navire en fonction du temps

t . On posera $\tau = \frac{m}{k}$.

3. En déduire la distance X parcourue par le navire en fonction de τ , v_0 et v_P , la vitesse au niveau de la passe.

Calculer cette distance si on désire atteindre la passe à la vitesse de 2 nœuds.

4. Déterminer le temps θ mis pour atteindre la passe.
5. Déterminer la vitesse v_Q , à l'arrivée à quai, un demi-mile au-delà de la passe d'entrée. On la calculera en nœuds puis en m/s.
6. Quelle est la solution d'urgence pour arrêter le bateau ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- bilan des forces sur un système ;
- application du principe fondamental de la dynamique P.F.D. pour faire ensuite un bilan cinématique (vitesse et position à partir de l'accélération).

Faire un schéma clair permet d'éviter certaines erreurs lors des projections.



1. Référentiel lié au port, supposé galiléen.

Base de projection : base cartésienne

Système : {navire}

Le mouvement du navire est rectiligne donc un rapide bilan cinématique

permet d'écrire : $\vec{OM} = x\vec{u}_x$; $\vec{v} = \dot{x}\vec{u}_x$; $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \ddot{x}\vec{u}_x$.

Pour calculer la constante k, il faudrait connaître l'intensité de la force de résistance de l'eau.

Point méthode : pour trouver l'expression d'une force, on applique le P.F.D. puis on le projette sur la base adaptée.



Bilan des forces extérieures s'appliquant au système :

- le poids du navire \vec{P} ;
- la poussée d'Archimède de l'eau sur le navire $\vec{\pi}_A$;
- la force de propulsion du moteur \vec{F}_m ;
- la force de résistance exercée par l'eau \vec{F} .

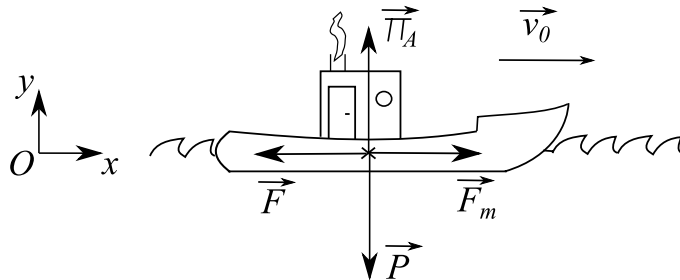


Figure 2



Dans le bilan des forces, il ne faut pas oublier la poussée d'Archimède (ou une force ascendante de même intensité que le poids) sinon le bateau coule !



Appliquons le principe fondamental de la dynamique au système {navire} dans le référentiel supposé galiléen :

$$m \vec{a} = \sum \vec{F}_{ext} = \vec{P} + \vec{\pi}_A + \vec{F}_m + \vec{F}$$

Le navire avance à vitesse constante v_0 donc : $\vec{a} = \frac{d\vec{v}_0}{dt} = \vec{0}$

En projetant sur l'axe Ox , il vient : $(F_m - F = 0) \iff (F_m = F)$

$$\left(\frac{P}{v_0} = kv_0^2 \right) \iff \left(k = \frac{P}{v_0^3} \right)$$



Ici la vitesse est donnée en nœuds, or dans le calcul de la puissance, il faut que v soit en $m \cdot s^{-1}$ et la force en N (ou $g \cdot m \cdot s^{-2}$).

La constante k s'exprime ainsi en $kg \cdot m^{-1}$ (ne pas oublier l'unité dans l'application numérique).



$$k = \frac{5 \cdot 10^6}{\left(15 \times \frac{1\,852}{3\,600} \right)^3} = 11 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}$$

2.

Point méthode : pour déterminer l'expression de la vitesse en fonction du temps, il faut établir une équation différentielle. Pour cela, on applique le P.F.D. au système.



Dès que le navire stoppe ses machines, il n'est plus soumis à la force de propulsion donc le P.F.D. devient :

$$m \vec{a} = \sum \vec{F}_{ext} = \vec{P} + \vec{\pi}_A + \vec{F}$$

En projetant sur l' \vec{Ox} : $ma_x = m \frac{dv}{dt} = -F = -kv^2$.

D'où : $\frac{dv}{dt} + \frac{k}{m} v^2 = 0$, en posant $\tau = \frac{m}{k}$ on a :

$$\frac{dv}{dt} + \tau v^2 = 0$$



Nous ne sommes pas face à une équation différentielle du 1^{er} ordre (terme en v^2). De plus, τ est ici homogène à une longueur.



On résout cette équation différentielle par séparation de variable :

$$\frac{dv}{v^2} = -\frac{dt}{\tau}$$

En définissant l'instant $t = 0$, l'instant où le navire stoppe ses machines, on intègre entre $(t = 0, v_0)$ et (t, v) :

$$\int_{v_0}^v \frac{dv}{v^2} = \int_0^t -\frac{dt}{\tau} \implies -\frac{1}{v} + \frac{1}{v_0} = -\frac{t}{\tau}$$

$$v(t) = \frac{v_0\tau}{\tau + v_0t}$$

3.

Point méthode : On connaît la vitesse en fonction du temps et on souhaite connaître la position en fonction du temps, on écrit $\vec{v} = \frac{d\vec{OM}}{dt}$, on projette, puis on sépare les variables et on intègre.



Le navire a un mouvement rectiligne donc $v = \frac{dx}{dt}$, en intégrant entre $(t = 0, x = 0)$ et (t, x) :

$$dx = \frac{v_0\tau}{\tau + v_0t} dt \implies \int_0^x dx = \int_0^t \frac{v_0\tau}{\tau + v_0t} dt$$

$$x(t) = [\tau \ln(\tau + v_0t)]_0^t = \tau [\ln(\tau + v_0t) - \ln(\tau)]$$

$$x(t) = \tau \ln\left(\frac{\tau + v_0t}{\tau}\right)$$

Lorsque le navire arrive au niveau de la passe, il a parcouru la distance X pendant un temps θ tel que $x(\theta) = X = \tau \ln\left(\frac{\tau + v_0\theta}{\tau}\right)$ et sa vitesse est

$$v_p = \frac{v_0\tau}{\tau + v_0\theta} \text{ (d'après la question 2).}$$

$$\text{Par conséquent : } X = \tau \ln\left(\frac{v_0}{v_p}\right).$$

Ici, comme il s'agit d'un rapport de vitesse, il n'est pas utile de les convertir en $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.



$$\text{A.N. : } X = \frac{10\,000 \cdot 10^3}{11 \cdot 10^3} \ln\left(\frac{15}{2}\right) = 1\,800 \text{ m}$$

4. En utilisant le résultat de la question 2, on a : $\theta = \tau \left(\frac{1}{v_p} - \frac{1}{v_0} \right)$.

$$\theta = \frac{10\,000 \cdot 10^3}{11 \cdot 10^3} \left(\frac{1}{2} - \frac{1}{15} \right) \times \frac{3\,600}{1\,852} = 763 \text{ s}$$

5. Soient d la distance parcourue par le navire depuis l'arrêt des machines jusqu'au quai et t_Q l'instant où le navire atteint le quai.

D'après les questions 2 et 3, on a :

$$d = \tau \ln \left(\frac{\tau + v_0 t_Q}{\tau} \right) \quad (1) \quad \text{et} \quad v_Q = \frac{v_0 \tau}{\tau + v_0 t_Q} \quad (2)$$

D'après (1) il vient : $t_Q = \frac{\tau}{v_0} \left(e^{\frac{d}{\tau}} - 1 \right)$.

En remplaçant dans (2) :

$$v_Q = \frac{v_0 \tau}{\tau + v_0 \frac{\tau}{v_0} \left(e^{\frac{d}{\tau}} - 1 \right)} = \frac{v_0 \tau}{\tau + \tau \cdot e^{\frac{d}{\tau}} - \tau}$$

$$v_Q = v_0 \cdot e^{-\frac{d}{\tau}}$$



Prenez garde aux unités : pour être sûr de ne pas se tromper, il vaut mieux utiliser les unités de base.



$$d = X + \frac{1}{2} \text{ mille} = 1\,800 + \frac{1\,852}{2} = 2\,726 \text{ m}$$

$$\tau = \frac{m \text{ (kg)}}{k \text{ (kg} \cdot \text{m}^{-1}\text{)}} = \frac{10^4 \times 10^3}{11 \times 10^3} = 9,09 \cdot 10^2 \text{ m}$$

$$v_Q = 15 \times e^{-\frac{2\,726}{9,09 \cdot 10^2}} = 0,75 \text{ nœuds}$$

$$v_Q = 0,75 \times \frac{1\,852}{3\,600} = 0,38 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

6. Pour arrêter d'urgence le bateau, on fait « machine arrière » c'est-à-dire que l'on fait tourner les hélices dans l'autre sens pour le freiner (on inverse ainsi la force de propulsion pour ralentir le navire).

Il ne faut surtout pas lancer l'ancre au risque de l'arracher et la coque avec !

Exercice 5.3. Principe de l'absorption vibrationnelle (d'après Agréto 2008) **

On s'intéresse aux vibrations d'une molécule diatomique hétéronucléaire. Pour modéliser ces vibrations, on considère que chaque atome se déplace selon un mouvement unidimensionnel sur l'axe (Ox). La liaison est représentée par un ressort sans masse de raideur k qui relie les deux atomes 1 et 2 de la molécule. On note (Ox) l'axe parallèle à la liaison, $x_1(t)$ représente à l'instant t la position de

l'atome 1 de masse m_1 , $x_2(t)$ représente à l'instant t la position de l'atome 2 de masse m_2 . On ne prendra en compte que la tension du ressort (en particulier, on négligera le poids).

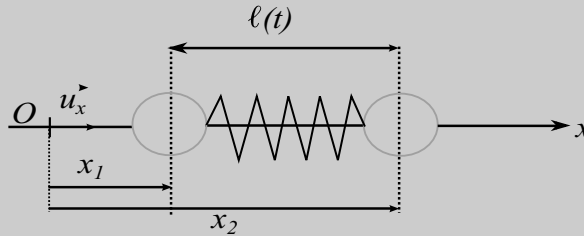


Figure 3

On notera $\ell(t)$ la distance entre les deux atomes à l'instant t et ℓ_e la distance à l'équilibre.

1. Écrire l'équation de la dynamique pour l'atome 1. On cherchera une relation entre $\frac{d^2x_1}{dt^2}$ et $\ell(t)$. Le signe de la force exercée sur l'atome 1 sera justifié avec soin.

2. Faire de même pour l'atome 2.

3. En déduire que le mouvement vibratoire peut être défini par l'équation :

$$\mu \frac{d^2\ell}{dt^2} = -k(\ell - \ell_e) \quad (1) \text{ où l'on introduit la masse réduite } \mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}.$$

4. Donner la solution de l'équation précédente (on ne cherchera pas à déterminer les constantes d'intégration). Préciser l'expression de la pulsation de vibration ω_{vib} et de fréquence de vibration f_{vib} du système en fonction de k et μ . Quelle est l'unité de f_{vib} ?

5. En spectroscopie moléculaire, les fréquences de vibration moléculaire sont abusivement exprimées en cm^{-1} et non en Hertz. On devrait alors parler plus rigoureusement du nombre d'onde σ caractéristique de la vibration. Les deux unités nombre d'onde σ et fréquence f sont reliées par la vitesse de la lumière c ($c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Par analyse dimensionnelle, déduire la relation entre σ , f et c . On admettra ici qu'aucun facteur numérique sans dimension n'est pas nécessaire. À quelle fréquence exprimée en H_2 correspond 1 cm^{-1} ?

6. Dans l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, on cherche à étudier le mouvement de l'atome d'hydrogène du groupe OH par rapport au reste de la molécule.

a) Quelles sont les masses m_1 et m_2 à considérer ?

On donne $M(\text{C}) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le nombre d'Avogadro $\mathcal{N}_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

- b) En raisonnant sur la masse réduite μ , montrer que le mouvement de l'atome H est approximativement celui qu'il aurait s'il était attaché à une masse infinie par une liaison dont la constante de force k est caractéristique de la liaison OH. En déduire l'expression et la valeur de μ .
- c) Calculer alors k pour cette liaison sachant que $\sigma_{\text{OH}} = 3\,600\text{ cm}^{-1}$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la force de rappel d'un ressort ;
- l'étude d'un système à deux masses ponctuelles ;
- une application en spectroscopie.



- 1.** Référentiel lié au laboratoire, supposé galiléen.
 Base de projection : base cartésienne
 Système : {masse 1}

Point méthode : pour trouver l'équation différentielle du mouvement, on peut appliquer le principe fondamental de la dynamique P.F.D. et le projeter sur les vecteurs de base.

La difficulté de cet exercice est d'exprimer correctement les forces de rappel du ressort, selon le système étudié.



Le poids étant négligé, la force s'appliquant au système est la force de rappel exercée par l'atome 2 : $\vec{F}_{r1} = -k(\ell - \ell_0) \vec{u}_{\text{spire} \rightarrow \text{masse 1}}$. ℓ_0 est la longueur à vide du ressort et $\vec{u}_{\text{spire} \rightarrow \text{masse 1}} = -\vec{u}_x$.

Il ne faut pas appliquer immédiatement l'expression simplifiée $\vec{F}_r = -kx\vec{u}_x$ qui n'est vraie que dans certaines conditions (ressort horizontal, attaché en O et \vec{u}_x étant le vecteur unitaire dirigé du point où est attaché le ressort vers le système attaché au ressort, x désignant l'allongement du ressort).

Dans le cas d'un ressort allongé, nous avons la situation de la figure suivante :

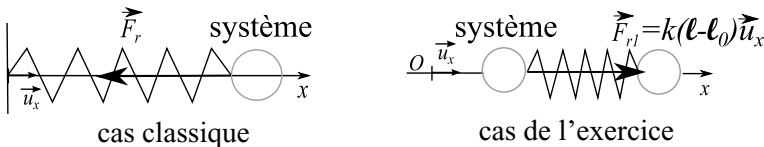


Figure 4

Dans les deux cas, la force de rappel tend à comprimer le ressort : si le ressort est allongé, $\ell - \ell_0 > 0$, la force est dirigée selon \vec{u}_x (compression du ressort).



Appliquons le P.F.D. au système {masse 1} :

$$m_1 \vec{a} = \sum \vec{F}_{ext} = \vec{F}_{r1} = k(\ell - \ell_0) \vec{u}_x$$

À l'équilibre, nous avons $k(\ell_e - \ell_0) \vec{u}_x = \vec{0}$ donc $\ell_e = \ell_0$
 En projetant sur l'axe Ox , il vient :

$$m_1 a_{1x} = m_1 \frac{d^2 x_1}{dt^2} = k(\ell - \ell_e) \quad (1)$$

2. On applique le même raisonnement que précédemment, mais pour le système {masse 2}. La force de rappel exercée par l'atome 1 s'écrit :

$$\vec{F}_{r2} = -k(\ell - \ell_0) \vec{u}_{\text{spire} \rightarrow \text{masse 2}} \text{ avec } \vec{u}_{\text{spire} \rightarrow \text{masse 2}} = \vec{u}_x .$$

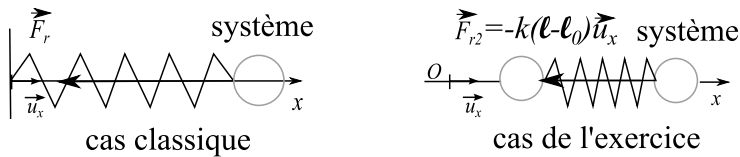


Figure 5

Par application du principe fondamental de la dynamique et projection sur l'axe Ox , on a :

$$m_2 a_{2x} = m_2 \frac{d^2 x_2}{dt^2} = -k(\ell - \ell_e) \quad (2)$$

3. D'après la figure 3 : $\ell(t) = x_2 - x_1$.

Par combinaison linéaire ($m_1 \times (2) - m_2 \times (1)$), on a :

$$m_1 m_2 \left(\frac{d^2 x_2}{dt^2} - \frac{d^2 x_1}{dt^2} \right) = -k(\ell - \ell_e)(m_1 + m_2)$$

$$\mu \frac{d^2 \ell}{dt^2} = -k(\ell - \ell_e)$$

4. Nous obtenons l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique avec second membre.

$$\frac{d^2 \ell}{dt^2} + \frac{k}{\mu} \ell = \frac{k}{\mu} \ell_e$$

La résolution a lieu en deux étapes :

• **Détermination de la solution générale de l'équation homogène :**

$$\frac{d^2 \ell_1}{dt^2} + \frac{K}{\mu} \ell_1 = 0$$

On note ainsi : $\omega_{\text{vib}} = \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ en $\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$ et $f_{\text{vib}} = \frac{\omega_{\text{vib}}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ en Hz ou s^{-1} .

La solution est de la forme :

$$\ell_1(t) = \ell_m \cos(\omega_{\text{vib}} t + \varphi)$$



Les constantes ℓ_m et φ ne se déterminent pas à ce niveau-là.



• **Détermination d'une solution particulière de l'équation complète :**

$$\ell_2 = \ell_e$$

La solution de l'équation différentielle est donc de la forme :

$$\ell(t) = \ell_1(t) + \ell_2 = \ell_m \cos(\omega_{\text{vib}}t + \varphi) + \ell_e$$

ℓ_m et φ sont des constantes d'intégration déterminées grâce aux conditions initiales.

5. Par analyse dimensionnelle, on a :

$$[f] \equiv T^{-1}, [c] \equiv L \cdot T^{-1}, [\sigma] \equiv L^{-1}$$

On trouve : $f = c\sigma$.

1 cm^{-1} correspond à une fréquence de :

$$f = 3 \cdot 10^8 \times 10^2 = 3 \cdot 10^{10} \text{ Hertz.}$$



Attention à l'unité de σ : $1 \text{ cm}^{-1} = 10^2 \text{ m}^{-1}$.



6. a) La masse m_1 est celle de H et la masse m_2 est celle du reste de la molécule :

$$m_1 = \frac{m(\text{H})}{N_a} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g et}$$

$$m_2 = \frac{5M(\text{H}) + M(\text{O}) + 2M(\text{C})}{N_a} = 7,47 \cdot 10^{-23} \text{ g.}$$

b) Cherchons l'expression de μ lorsque m_2 est infinie :

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \xrightarrow{m_2/2 \rightarrow \infty} \frac{m_1 m_2}{m_2} = m_1$$

Pour prouver que tout se passe comme si l'atome H était attaché à une masse infinie, montrons par le calcul que $\mu \approx m_1$.

Calculons la masse réduite :

$$\mu = \frac{1}{N_a} \frac{M(\text{H}) \times (5M(\text{H}) + M(\text{O}) + 2M(\text{C}))}{M(\text{H}) + 5M(\text{H}) + M(\text{O}) + 2M(\text{C})} = \frac{M(\text{H})}{N_a} \times \frac{45}{46}$$

$$\mu \approx \frac{M(\text{H})}{N_a} = m_1 = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ g.}$$

Tout se passe bien comme si m_2 était infinie. L'atome H est donc le système. Il est lié à O donc la liaison étudiée est la liaison O-H.

$$\text{c) } f_{\text{vib}} = \frac{\omega_{\text{vib}}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = c\sigma$$

$$k = \mu \times (2\pi c\sigma)^2 = 1,66 \cdot 10^{-27} \times (2\pi \times 3 \cdot 10^8 \times 3\,600 \cdot 10^2)^2$$

$$k = 760 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$$



Pour exprimer la constante de raideur de la liaison en $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$, il faut mettre la masse réduite en kg.

Exercice 5.4. Cosmologie : Orbitogramme de la Vilette (extrait Agro-Véto 2007) **

On considère un référentiel galiléen associé au repère orthonormé $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, l'axe Oz est vertical ascendant. La position d'un point matériel M sera définie par ses coordonnées cylindriques, ($r > 0$), θ et z .

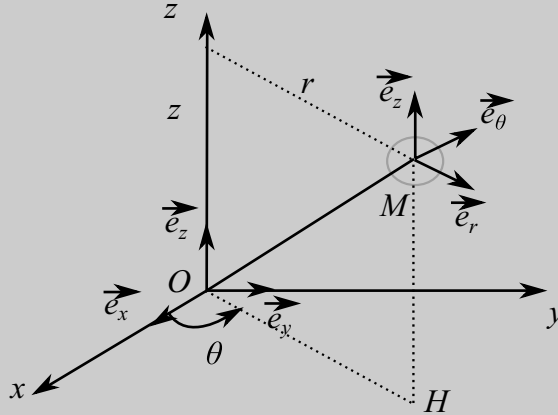


Figure 6

On notera respectivement \vec{e}_r et \vec{e}_θ les vecteurs unitaires déduits de \vec{e}_x et \vec{e}_y par rotation d'angle θ autour de Oz .

1. Exprimer \vec{OM} dans la base cylindrique.
2. En déduire la vitesse $\vec{v}_{(M)}$ dans cette même base.
3. Montrer que l'accélération peut se mettre sous la forme :

$$\vec{a}_{(M)} = \left(\frac{d^2r}{dt^2} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right) \vec{e}_r + \left(2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r \frac{d^2\theta}{dt^2} \right) \vec{e}_\theta + \frac{d^2z}{dt^2} \vec{e}_z$$

4. Montrer que $\vec{a}_{(M)} \cdot \vec{e}_\theta$ peut s'écrire aussi : $\vec{a}_{(M)} \cdot \vec{e}_\theta = \frac{1}{r} \frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\theta}{dt} \right)$.

On étudie le mouvement d'une bille d'acier M , de masse m , assimilée à un point matériel sur une surface de révolution.

On néglige les frottements.

La réaction normale du support sera notée : $\vec{R}_N = R_r \vec{e}_r + R_\theta \vec{e}_\theta + R_z \vec{e}_z$.

5. Justifier sans calcul que $R_\theta = 0$.
6. Faire un bilan des forces s'exerçant sur la bille.

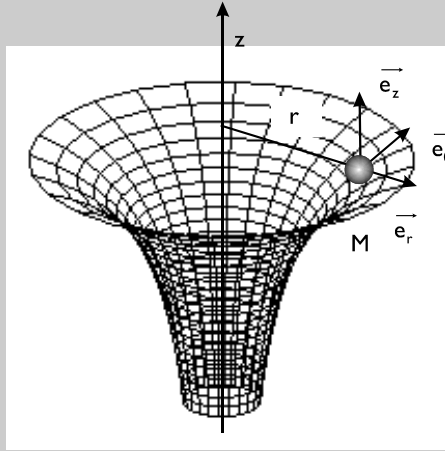


Figure 7

7. Écrire le principe fondamental de la dynamique et faire la projection dans la base cylindrique. En déduire que la quantité $r^2 \frac{d\theta}{dt}$ est une constante notée C .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'étude cinématique d'un système en coordonnées cylindriques ;
- la projection du principe fondamental de la dynamique en coordonnées cylindriques.

Les premières questions sont des questions de cours. Elles doivent être traitées rapidement et sans erreur !

Il faut bien s'adapter aux notations de l'énoncé : respecter les notations des vecteurs de base et écrire $\frac{dr}{dt}$ à la place de \dot{r} par exemple.



1. Dans la base cylindrique : $\vec{OM} = \vec{OH} + \vec{HM} = r \vec{e}_r + z \vec{e}_z$.

2. Ainsi :

$$\vec{v} = \frac{d\vec{OM}}{dt} = \frac{dr}{dt} \vec{e}_r + r \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_\theta + \frac{dz}{dt} \vec{e}_z$$

Détaillons le calcul :

$$\vec{v} = \frac{d(r \vec{e}_r)}{dt} + \frac{d(z \vec{e}_z)}{dt} = \frac{dr}{dt} \vec{e}_r + r \frac{d\vec{e}_r}{dt} + \frac{dz}{dt} \vec{e}_z + z \frac{d\vec{e}_z}{dt}$$

Point méthode : les vecteurs unitaires $\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z$ associés à la base cartésienne sont fixes et immobiles au cours du temps $\left(\frac{d\vec{e}_z}{dt} = 0 \right)$ tandis que les vecteurs

unitaires \vec{e}_r et \vec{e}_θ sont mobiles et donc dépendent du temps. Dans l'exercice 5.1., nous avons développé le calcul pour montrer que $\frac{d\vec{e}_r}{dt} = \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_\theta$ et $\frac{d\vec{e}_\theta}{dt} = -\frac{d\theta}{dt} \vec{e}_r$.



$$\begin{aligned} \vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} &= \frac{d^2r}{dt^2} \vec{e}_r + \frac{dr}{dt} \frac{d\vec{e}_r}{dt} + \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_\theta + r \frac{d^2\theta}{dt^2} \vec{e}_\theta \\ &\quad + r \frac{d\theta}{dt} \frac{d\vec{e}_\theta}{dt} + \frac{d^2z}{dt^2} \vec{e}_z \end{aligned}$$

$$\vec{a}_{(M)} = \left(\frac{d^2r}{dt^2} - r \left(\frac{d\theta}{dt} \right)^2 \right) \vec{e}_r + \left(2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r \frac{d^2\theta}{dt^2} \right) \vec{e}_\theta + \frac{d^2z}{dt^2} \vec{e}_z$$

4. Les vecteurs \vec{e}_r , \vec{e}_θ et \vec{e}_z forment une base orthonormée directe donc :

$$\vec{a}_{(M)} \cdot \vec{e}_\theta = a_\theta = \left(2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r \frac{d^2\theta}{dt^2} \right)$$

$$\text{Or : } \frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\theta}{dt} \right) = 2r \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r^2 \frac{d^2\theta}{dt^2} = r \left(2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r \frac{d^2\theta}{dt^2} \right).$$

D'où en identifiant :

$$\vec{a}_{(M)} \cdot \vec{e}_\theta = \frac{1}{r} \frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\theta}{dt} \right)$$

5. Dans la mesure où l'on néglige les frottements, la réaction est normale. La normale à la surface de l'hyperboloïde appartient au plan (\vec{e}_r, \vec{e}_z) . Par conséquent : $R_\theta = 0$.

On peut traiter les questions 6 et 7 sans avoir réussi à répondre à la question 5. Il faut bien utiliser l'énoncé et ne pas hésiter à utiliser un résultat même s'il n'a pas été montré.



6. On se place dans un référentiel terrestre supposé galiléen. La base de projection est la base cylindrique. Le système étudié est la {bille}.

Les forces s'appliquant au système sont le poids \vec{P} et la réaction normale du support \vec{R}_N .

7. On applique le principe fondamental de la dynamique au système {bille} dans le référentiel galiléen.

$$m \vec{a} = \vec{P} + \vec{R}_N = -mg \vec{e}_z + R_r \vec{e}_r + R_z \vec{e}_z$$

On projette sur le vecteur \vec{e}_θ : $m \left(2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r \frac{d^2\theta}{dt^2} \right) = 0$.

On utilise ici le fait que l'énoncé a demandé dans la question 4 d'exprimer $\vec{a}_{(M)} \cdot \vec{e}_\theta$. Les projections sur les deux autres vecteurs de base (inutilisées ici) donnent :

- sur $\vec{e}_r \Rightarrow m \left(\frac{d^2r}{dt^2} - r \left(\frac{d^2\theta}{dt^2} \right)^2 \right) = R_r$;
- sur $\vec{e}_z \Rightarrow m \frac{d^2z}{dt^2} = -mg + R_z$.



D'après le résultat de la question 4 :

$$2 \frac{dr}{dt} \frac{d\theta}{dt} + r \frac{d^2\theta}{dt^2} = \frac{1}{r} \frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\theta}{dt} \right)$$

$$\text{D'où : } \left(m \left(\frac{1}{r} \frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\theta}{dt} \right) \right) = 0 \right) \Rightarrow \left(\frac{d}{dt} \left(r^2 \frac{d\theta}{dt} \right) = 0 \right)$$

Ainsi, comme la dérivée est nulle, nous avons bien :

$$r^2 \frac{d\theta}{dt} = \text{cte} = C$$

On retrouve ce résultat pour les mouvements à accélération centrale. La démonstration à partir du P.F.D. se fait toujours en projetant sur \vec{e}_θ .

6

Dynamique du point matériel. Aspect énergétique

Exercice 6.1 : Ressort (d'après ENTSIM 2009)*

Une particule M de masse m peut glisser sur un rail horizontal fixe dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

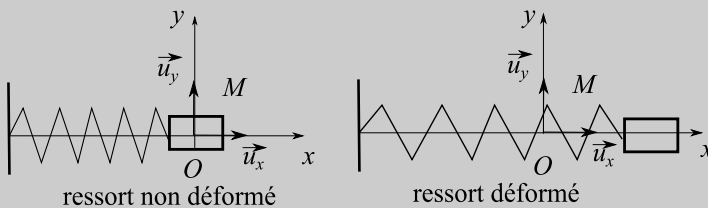


Figure 1

M est fixée à l'extrémité d'un ressort de raideur k dont l'autre extrémité est fixe. La position de M est repérée par son abscisse x . $x = 0$ correspond au ressort détendu. Le glissement s'effectue sans frottement.

1. Représenter, sur un dessin, les forces exercées sur M dans le cas où $x > 0$, faire un bilan de ces forces, puis, par application de la relation fondamentale de la dynamique, déterminer l'équation différentielle vérifiée par $x(t)$. (Ne pas la résoudre pour l'instant.)
2. Donner l'expression de l'énergie potentielle élastique emmagasinée dans le ressort en fonction de k et x .
3. Exprimer l'énergie mécanique du système {masse + ressort} en fonction de m , k , x et de sa dérivée \dot{x} . Est-elle conservée au cours du mouvement ? (Justifier.)
4. De ce qui précède, déduire à nouveau l'équation différentielle du mouvement de M .
5. Résoudre l'équation différentielle et obtenir l'équation horaire $x(t)$ du mouvement de M , dans le cas où M est lancée à $t = 0$ de l'abscisse x_0 avec la vitesse $\vec{v}_0 = \dot{x}_0 \vec{u}_x$ (en fonction de x_0 , \dot{x}_0 , k , m et t).

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- application du principe fondamental de la dynamique pour trouver l'équation différentielle du mouvement ;
- utilisation de critères énergétiques pour trouver l'équation différentielle du mouvement ;
- résolution de l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique.



Système : particule M .

Référentiel terrestre supposé galiléen.

Faisons un rapide bilan cinématique, sachant que le point M est contraint à se déplacer sur l'axe (Ox) : $\overrightarrow{OM} = x\overrightarrow{u}_x$; $\overrightarrow{v} = \dot{x}\overrightarrow{u}_x$; $\overrightarrow{a} = \ddot{x}\overrightarrow{u}_x$.

Les forces s'exerçant sur le système sont son poids, la réaction du support (ces deux forces verticales se compensent, les deux vecteurs doivent être de même norme) et la force de rappel du ressort. Si le ressort est détendu, la force de rappel tend à le comprimer.



1.

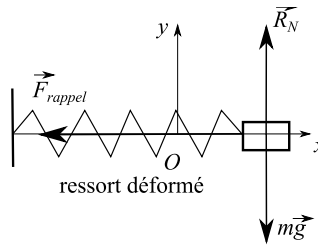


Figure 2

De manière générale, la force de rappel du ressort s'écrit : $\overrightarrow{F}_{\text{rappel}} = -k(\ell - \ell_0)\overrightarrow{u}_x$ où ℓ est la longueur du ressort et ℓ_0 sa longueur à vide.

Lorsqu'il n'est pas déformé, un ressort horizontal a une longueur égale à sa longueur à vide. Ainsi $\ell - \ell_0 = x$.



La force de rappel du ressort s'écrit : $\overrightarrow{F}_{\text{rappel}} = -kx\overrightarrow{u}_x$.

Appliquons le principe fondamental de la dynamique au système :

$$m\ddot{x}\overrightarrow{u}_x = m\overrightarrow{g} + \overrightarrow{R}_N - kx\overrightarrow{u}_x$$

Projetons sur \overrightarrow{u}_x : $m\ddot{x} = -kx$.

L'équation différentielle suivie par x est donc : $\ddot{x} + \frac{k}{m}x = 0$.

2. L'énergie potentielle élastique emmagasinée dans le ressort s'écrit :

$$E_p(x) = \frac{1}{2}kx^2. \text{ On choisit } E_p(0) = 0.$$

Cette expression n'est valable que lorsque x est égal à $\ell - \ell_0$. Si ce n'est pas le cas (par exemple, ressort incliné le long d'un axe différent de (Ox)), il faut utiliser l'expression générale : $E_p = \frac{1}{2} k(\ell - \ell_0)^2 + \text{cste}$.



3. L'énergie mécanique du système s'écrit : $E_m = \frac{1}{2} m\dot{x}^2 + \frac{1}{2} kx^2$.

L'énergie mécanique est conservée au cours du mouvement car le système n'est soumis qu'à des forces conservatives (\vec{F}_{rappel}) et à des forces qui ne travaillent pas (\vec{P} et \vec{R}_N perpendiculaires au déplacement).

4. Comme l'énergie mécanique se conserve : $\frac{dE_m}{dt} = 0$

$$\frac{dE_m}{dt} = \frac{1}{2} m \times 2\dot{x}\ddot{x} + \frac{1}{2} k \times 2x\dot{x}$$

On retrouve $\ddot{x} + \frac{k}{m} x = 0$.

Il s'agit de l'équation différentielle d'un oscillateur harmonique : $\ddot{x} + \omega_0^2 x = 0$ avec ω_0 la pulsation propre du système.



5. On pose $\omega_0 = \sqrt{\frac{k}{m}}$. La solution de cette équation différentielle s'écrit :

$$x = X_m \cos(\omega_0 t + \varphi).$$

Pour déterminer X_m et φ , on utilise les conditions initiales.

Pour les conditions initiales, il est préférable d'exprimer à un instant t quelconque la position x et la vitesse \dot{x} puis de trouver leurs expressions lorsque $t = 0$.



À un instant t : $x = X_m \cos(\omega_0 t + \varphi)$ et $\dot{x} = -\omega_0 X_m \sin(\omega_0 t + \varphi)$

À l'instant initial : $x_0 = X_m \cos(\varphi)$ et $\dot{x}_0 = -\omega_0 X_m \sin(\varphi)$

Le rapport membre à membre permet d'écrire : $\tan \varphi = -\frac{\dot{x}_0}{\omega_0 x_0}$.

$$\cos^2(\varphi) + \sin^2(\varphi) = 1 \text{ donne } X_m = \sqrt{x_0^2 + \left(\frac{\dot{x}_0}{\omega_0}\right)^2}$$

$$x = \sqrt{x_0^2 + \left(\frac{\dot{x}_0}{\omega_0}\right)^2} \cos\left(\omega_0 t + \arctan\left(-\frac{\dot{x}_0}{\omega_0 x_0}\right)\right)$$

Exercice 6.2. Balise Argos (extrait G2E 2008) *

Pour localiser une baleine, on l'équipe d'une balise Argos. Le signal électromagnétique émis par la balise est reçu par un satellite.

La Terre est supposée sphérique, de centre O et de rayon R_T . Le référentiel géocentrique est supposé galiléen. Le satellite, assimilé à un point matériel de masse m , décrit une trajectoire circulaire et uniforme de centre O et de rayon r . On négligera dans un premier temps toute force de frottement. L'accélération de la

pesanteur, à la distance r du centre de la Terre, est $g(r) = g_0 \left(\frac{R_T}{r} \right)^2$.

1. Que représente g_0 ?

2. L'accélération \vec{a} d'un point matériel qui décrit un mouvement circulaire uniforme, de rayon r , s'écrit : $\vec{a} = -\frac{v^2}{r} \vec{u}_r$, où v reste la vitesse du point et \vec{u}_r le vecteur radial.

a) Déterminer l'expression de la vitesse du satellite sur une orbite décrite à l'altitude h .

b) En déduire la période T de révolution du satellite. La calculer.

On donne : $g_0 = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$, $R_T = 6\,400 \text{ km}$ et $h = 850 \text{ km}$.

3. Déterminer, pour le satellite, en fonction de m , r , R_T et g_0 :

a) L'énergie cinétique E_C .

b) L'énergie potentielle $E_p(r)$. On prendra $E_p(\infty) = 0$.

c) L'énergie mécanique E_m .

4. On suppose qu'une perturbation provoque une légère variation de l'altitude, la trajectoire restant sensiblement circulaire de rayon $R_T + h$. Comment varie la vitesse lorsque l'altitude diminue ?

5. Dans la haute atmosphère, le satellite est soumis, en plus de l'attraction terrestre, à une force de frottement.

a) Montrer que, lors d'une variation d'altitude, le travail des forces de frottement est égal à la variation d'énergie mécanique.

b) Calculer ce travail pour une perte d'altitude de 200 m, si $m = 500 \text{ kg}$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'application du principe fondamental de la dynamique ;
- le théorème de l'énergie mécanique ;
- les forces conservatives et non conservatives ;
- l'étude dynamique d'un satellite.

Point méthode : avant de commencer à résoudre l'exercice, nous pouvons faire un rapide bilan cinématique en coordonnées polaires : $\vec{OM} = r \vec{u}_r$.

Le mouvement est circulaire, r est constant : $\vec{v} = r\dot{\theta}\vec{u}_\theta$;

Le mouvement est uniforme donc la **norme** du vecteur vitesse $r\dot{\theta}$ est constante :

$$\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = -r\dot{\theta}^2\vec{u}_r = -\frac{v^2}{r}\vec{u}_r.$$



1. $g(r = R_T) = g_0$: g_0 représente l'accélération de pesanteur à la surface du globe.

2. a) Référentiel terrestre supposé galiléen. Base de projection : base polaire. Système : {satellite}

Le système est soumis à la force d'attraction gravitationnelle de la Terre sur le satellite \vec{F}_g :

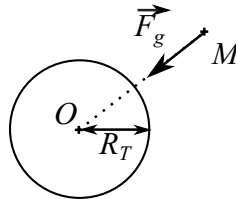


Figure 3



Le poids est la force d'attraction gravitationnelle de la Terre lorsque le système étudié est à la surface de la Terre. Ici, il ne faut surtout pas rajouter « le poids » du satellite.



Appliquons le principe fondamental de la dynamique au système :

$$m\vec{a} = \vec{F}_g = m\vec{g}(r)$$

$$m\left(-\frac{v^2}{r}\right)\vec{u}_r = -mg_0\left(\frac{R_T}{r}\right)^2\vec{u}_r$$

En projetant sur \vec{u}_r , on a : $v = R_T\sqrt{\frac{g_0}{r}}$.

Le satellite est à l'altitude h donc $r = R_T + h$:

$$v = R_T\sqrt{\frac{g_0}{R_T + h}}$$

Point méthode : nous pouvons effectuer rapidement une analyse dimensionnelle. g_0 s'exprime en $m \cdot s^{-2}$, $R_T + h$ en m donc $\sqrt{\frac{g_0}{R_T + h}}$ s'exprime en s^{-1} .

$R_T\sqrt{\frac{g_0}{R_T + h}}$ est bien homogène à une vitesse.



b) Le satellite fait une révolution, soit une fois le tour de la Terre à la vitesse v , il parcourt la distance $2\pi(R_T + h)$ pendant T . Par conséquent :

$$T = \frac{2\pi(R_T + h)}{v} = \frac{2\pi(R_T + h)}{R_T \sqrt{\frac{g_0}{R_T + h}}}$$

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{g_0}} \frac{(R_T + h)^{3/2}}{R_T}$$

$$T = \frac{2\pi}{\sqrt{10}} \frac{6\,400 \cdot 10^3 + 850 \cdot 10^3}{6\,400 \cdot 10^3}^{3/2}$$

$$T = 6\,060 \text{ s} = 1 \text{ h } 40 \text{ min}$$

3. a) L'énergie cinétique du satellite est définie par : $E_C = \frac{1}{2} m v^2$.

D'où, d'après la question 2. a) : $E_C = \frac{1}{2} m g_0 \frac{R_T^2}{r}$.

b) La force d'attraction gravitationnelle de la Terre sur le satellite est une force conservative et elle dérive d'une énergie potentielle.

$$\delta W_{\text{cons}} = -dE_p = \delta W_{(\vec{F}_g)}$$

$$\begin{aligned} \delta W_{(\vec{F}_g)} &= \vec{F}_g \cdot d\vec{OM} = -m g_0 \left(\frac{R_T}{r} \right)^2 \vec{u}_r \cdot (dr \vec{u}_r + r d\theta \vec{u}_\theta) \\ &= -m g_0 \left(\frac{R_T}{r} \right)^2 dr = -dE_p \end{aligned}$$

On intègre entre $(r, E_p(r))$ et $((+\infty, E_p(\infty))$ avec $E_p(\infty) = 0$:

$$E_p(r) = -m g_0 \frac{R_T^2}{r}$$

c) Ainsi $E_m = E_C + E_p = \frac{1}{2} m g_0 \frac{R_T^2}{r} + \left(-m g_0 \frac{R_T^2}{r} \right)$

$$E_m = -\frac{1}{2} m g_0 \frac{R_T^2}{r}$$

4. D'après la question 2. a) : $v(r) = R_T \sqrt{\frac{g_0}{r}}$. Si l'altitude diminue, r diminue donc $\frac{1}{r}$ augmente, $\sqrt{\frac{g_0}{r}}$ augmente : la vitesse augmente.

5. Le satellite est soumis à une force de frottement, donc le bilan des forces extérieures s'appliquant au système est :

- la force d'attraction gravitationnelle de la Terre sur le satellite \vec{F}_g ;
- la force de frottements des couches de la haute atmosphère \vec{f}_f .

La question 5. a) mentionne à la fois le travail de forces non conservatives (force de frottement ici) et l'énergie mécanique du système. Il convient donc d'appliquer le théorème de l'énergie mécanique.

$$\Delta E_m = \sum W(\vec{F}_{\text{non,cons}})$$

Le travail des forces conservatives se retrouve dans le premier membre :

$$\Delta E_m = \Delta E_c + \Delta E_p \text{ avec } \Delta E_p = W(\vec{F}_{\text{cons}}).$$



a) On applique le théorème de l'énergie mécanique au système :

$$\Delta E_m = \sum W(\vec{F}_{\text{non,cons}}) = W_{\vec{f}_f}$$

Le travail des forces de frottement est bien égal à la variation d'énergie mécanique.

b) On applique le théorème de l'énergie mécanique entre l'altitude r et l'altitude $r - z$, avec $z = 200 \text{ m}$ et $r = R_T + h = 7\,250 \cdot 10^3 \text{ m}$.

$$W_{\vec{f}_f} = \Delta E_m = -\frac{1}{2}mg_0 \frac{R_T^2}{r - z} - \frac{1}{2}mg_0 \frac{R_T^2}{r}$$

$$W_{\vec{f}_f} = \frac{1}{2}mg_0 R_T^2 \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r - z} \right)$$

$$W_{\vec{f}_f} = \frac{500 \times 10 \times (6\,400 \cdot 10^3)^2}{2} \left(\frac{1}{7\,250 \cdot 10^3} - \frac{1}{7\,250 \cdot 10^3 - 200} \right)$$

$$W_{\vec{f}_f} = -3,9 \cdot 10^5 \text{ J}$$

Exercice 6.3. Voiture réduite à un point matériel (extrait G2E 2010) **

On considère un véhicule, assimilé à un point matériel de masse m , en mouvement rectiligne horizontal. Sa position est repérée par son abscisse x et on ne considérera que les composantes des forces colinéaires au vecteur \vec{u}_x directeur de l'axe (Ox) . Dans tout le problème, on se place dans un référentiel terrestre supposé galiléen.

1. L'automobile n'est soumise qu'à l'action de son moteur qui développe une puissance constante \mathcal{P} . Elle part du repos en $x = 0$. Les frottements sont négligés. Déterminer, en fonction du temps, les expressions de :

- a) La vitesse $v(t)$.
- b) L'accélération $\gamma(t)$.
- c) L'abscisse $x(t)$.

2. Déterminer l'expression de x en fonction de la vitesse v .

3. Au bout de quelle distance le véhicule aura-t-il atteint la vitesse de 90 km/h ?

On donne : $m = 1\,200 \text{ kg}$ et $\mathcal{P} = 75 \text{ kW}$.

4. La voiture est maintenant soumise, en plus de l'action du moteur, à une force de résistance de l'air, de norme kmv^2 , où k est une constante positive.

a) En utilisant le théorème de l'énergie cinétique, pendant une durée infinitésimale dt , établir l'équation différentielle : $dx = \frac{mv^2 dv}{\mathcal{P} - kmv^3}$.

b) En intégrant cette équation différentielle, exprimer x en fonction de v , sachant que $x(0) = 0$ et $v(0) = 0$.

c) Montrer qu'il existe une vitesse limite V_∞ .

d) Donner x en fonction de v et de V_∞ .

5. On donne $V_\infty = 180$ km/h.

a) Calculer la valeur de k .

b) Au bout de quelle distance X , le véhicule aura-t-il atteint la vitesse de 90 km/h ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les expressions d'une puissance ;
- le théorème de la puissance cinétique ;
- le théorème de l'énergie cinétique.

Avant de commencer à résoudre l'exercice, nous pouvons faire un rapide bilan cinématique. Le mouvement est rectiligne, on note O le point de départ de la voiture :

$$\overrightarrow{OM} = x \overrightarrow{u}_x ; \overrightarrow{v} = \frac{dx}{dt} \overrightarrow{u}_x = v \overrightarrow{u}_x ; \overrightarrow{\gamma} = \frac{dv}{dt} \overrightarrow{u}_x = \gamma \overrightarrow{u}_x.$$



1. Le système étudié est la voiture, le référentiel est galiléen. Appliquons le théorème de la puissance cinétique :

$$\mathcal{P} = \frac{dE_C}{dt}$$

Ce théorème s'impose puisque l'énoncé ne donne que la puissance développée par le moteur.

Point méthode : lorsque la première question d'un exercice est de trouver l'expression d'une vitesse, en général, il est pratique d'appliquer un des théorèmes énergétiques (théorème de la puissance cinétique ou théorème de l'énergie cinétique ou théorème de l'énergie mécanique).



$$\mathcal{P} dt = d\left(\frac{1}{2} mv^2\right)$$

a) Pour exprimer la vitesse, on intègre.

On intègre en faisant correspondre les bornes (à $t = 0$, $v = 0$ car la voiture part du repos). \mathcal{P} sort de l'intégrale car c'est une constante.



$$\mathcal{P} \int_0^t dt = \int_0^{\frac{1}{2}mv^2} d\left(\frac{1}{2}mv^2\right)$$

$$\mathcal{P}t = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1)$$

$$v = \sqrt{\frac{2\mathcal{P}t}{m}}$$

Vérifions l'homogénéité de cette relation : $\mathcal{P}t$ est homogène à une énergie donc s'exprime en $m^2 \cdot s^{-2}$. $\frac{2\mathcal{P}t}{m}$ s'exprime donc en $m^2 \cdot s^{-4}$. $\sqrt{\frac{\mathcal{P}}{2mt}}$ s'exprime en $m \cdot s^{-1}$ et est bien homogène à une vitesse.



b) L'accélération s'obtient en dérivant la vitesse :

$$a = \frac{dv}{dt} = \sqrt{\frac{2\mathcal{P}}{m}} \times \frac{1}{2\sqrt{t}} = \sqrt{\frac{\mathcal{P}}{2mt}}$$

Vérifions l'homogénéité de cette relation : \mathcal{P} s'exprime en $kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$ et mt s'exprime en $kg \cdot s \cdot \frac{\mathcal{P}}{2mt}$. a s'exprime en $m^2 \cdot s^{-4}$ et ainsi $\sqrt{\frac{\mathcal{P}}{2mt}}$ s'exprime en $m \cdot s^{-2}$ et est bien homogène à une accélération.



c) L'abscisse s'obtient en intégrant la vitesse, en faisant correspondre les bornes.

$$\frac{dx}{dt} = v = \sqrt{\frac{2\mathcal{P}t}{m}}$$

Séparons les variables et intégrons :

$$\left(dx = \sqrt{\frac{2\mathcal{P}}{m}}\sqrt{t} dt\right) \iff \left(\int_0^x dx = \sqrt{\frac{2\mathcal{P}}{m}} \int_0^t \sqrt{t} dt\right)$$

$$\iff x = \sqrt{\frac{2\mathcal{P}}{m}} \times \frac{t^{3/2}}{3/2} = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2\mathcal{P}}{m}} t^{3/2}$$

Vérifions l'homogénéité de cette relation : \mathcal{P} s'exprime en $kg \cdot m^2 \cdot s^{-3}$, $\frac{2\mathcal{P}}{m}$ s'exprime en $m^2 \cdot s^{-3}$, donc $\sqrt{\frac{2\mathcal{P}}{m}}$ s'exprime en $m \cdot s^{-3/2}$, et ainsi $\frac{2}{3}\sqrt{\frac{2\mathcal{P}}{m}} t^{3/2}$ s'exprime en m et est bien homogène à une distance.



2. Utilisons l'équation (1) pour isoler t :

$$\left(t = \frac{mv^2}{2\mathcal{P}}\right) \iff \left(t^{3/2} = t\sqrt{t} = \frac{mv^2}{2\mathcal{P}}\sqrt{\frac{mv^2}{2\mathcal{P}}} = \frac{m}{2\mathcal{P}}\sqrt{\frac{m}{2\mathcal{P}}}v^3\right)$$

$$x = \frac{2}{3}\sqrt{\frac{2\mathcal{P}}{3}} \times \frac{m}{2\mathcal{P}}\sqrt{\frac{m}{2\mathcal{P}}}v^3 = \frac{mv^3}{3\mathcal{P}}$$

Vérifions l'homogénéité de cette relation : mv^3 s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-3}$ et \mathcal{P} s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$. $\frac{mv^3}{3\mathcal{P}}$ s'exprime en m et est bien homogène à une distance.



3. Faisons l'application numérique : $x = \frac{1\,200 \times \left(\frac{90}{3,6}\right)^3}{3 \times 75 \cdot 10^3} = 83 \text{ m}$.

4. a) Le théorème de l'énergie cinétique, sur une durée infinitésimale dt , s'écrit :

$$dE_c = \delta W$$

Point méthode : Le théorème de l'énergie cinétique s'énonce souvent sous cette forme :

$E_C(B) - E_C(A) = W_{A \rightarrow B}(\vec{f})$ où $E_C(B) - E_C(A)$ est la différence d'énergie cinétique entre un point de départ A et un point d'arrivée B , on peut la noter aussi ΔE_C , et $W_{A \rightarrow B}(\vec{f})$ est le travail des forces qui s'exercent sur le point matériel sur le trajet $\rightarrow B$.

Si on s'intéresse à une durée très courte, la différence d'énergie cinétique devient dE_C et le travail est un travail élémentaire $\delta W = \vec{f} \cdot d\vec{OM}$ par définition.

Le travail est lié à la puissance par $\delta W = \mathcal{P} dt$. Le travail des forces de frottement s'écrit : $-kmv^2 \vec{u}_x \cdot d\vec{x} \vec{u}_x$



$$d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = \mathcal{P}dt - kmv^2 dx \quad (2)$$

L'expression demandée par l'énoncé ne fait pas apparaître de dt , on le remplace :

$$\frac{dx}{dt} = v \text{ donc } \frac{dx}{v} = dt. \text{ De plus, } d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = mv dv.$$



$$(2) \iff \left(mv dv = \mathcal{P} \frac{dx}{v} - kmv^2 dx\right)$$

$$\iff mv^2 dv = \mathcal{P} dx - kmv^3 dx = (\mathcal{P} - kmv^3)dx$$



On isole dx et on trouve l'expression demandée : $\frac{mv^2}{(\mathcal{P} - kmv^3)} dv = dx$.

b) Intégrons l'équation différentielle :

$$\int_0^x dx = \int_0^v \frac{mv^2 dv}{\mathcal{P} - kmv^3}$$

Pour intégrer le second membre, nous pouvons faire un changement de variables : $u = kmv^3$ donc $du = 3kmv^2 dv$.

$$\int_0^v \frac{mv^2 dv}{\mathcal{P} - kmv^3} = \int_0^u \frac{1}{3k} \frac{du}{\mathcal{P} - u} = \frac{1}{3k} \int_0^u \frac{du}{\mathcal{P} - u} = -\frac{1}{3k} [\ln(\mathcal{P} - u)]_0^u$$



$$x = -\frac{1}{3k} [\ln(\mathcal{P} - kmv^3)]_0^v = -\frac{1}{3k} \ln\left(\frac{\mathcal{P} - kmv^3}{\mathcal{P}}\right)$$

$$x = \frac{1}{3k} \ln\left(\frac{\mathcal{P}}{\mathcal{P} - kmv^3}\right) \quad (3)$$

c) La vitesse atteint une limite lorsqu'elle devient constante, donc lorsque $\frac{dv}{dt} = 0$. Repartons de l'équation (2) :

$$d\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = \mathcal{P} dt - kmv^2 dx = mv dv$$

Divisons par dt et remplaçons $\frac{dx}{dt}$ par v : $\mathcal{P} - kmv^2v = mv \frac{dv}{dt}$.

$\frac{dv}{dt} = 0$ lorsque $\mathcal{P} - kmV_\infty^3 = 0$.

$$V_\infty = \sqrt[3]{\frac{\mathcal{P}}{km}}$$

Vérifions l'homogénéité de cette relation : \mathcal{P} s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$, $k \times m$ s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1}$ (car kmv^2 est la norme d'une force et s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$). $\sqrt[3]{\frac{\mathcal{P}}{km}}$ s'exprime en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ et est bien homogène à une vitesse.



d) D'après la question précédente, $\mathcal{P} = kmV_\infty^3$. Remplaçons dans (3) :

$$x = \frac{1}{3k} \ln\left(\frac{kmV_\infty^3}{kmV_\infty^3 - kmv^3}\right) = \frac{1}{3k} \ln\left(\frac{V_\infty^3}{V_\infty^3 - v^3}\right)$$

5. a) $\mathcal{P} = kmV_\infty^3$ donc $k = \frac{\mathcal{P}}{mV_\infty^3} = \frac{75 \cdot 10^3}{1\,200 \times \left(\frac{180}{3,6}\right)^3} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$



Ne pas oublier l'unité de k . $k \times m$ s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-1}$, comme on l'a déjà montré, donc k s'exprime en m^{-1} .

\mathcal{P} s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3}$. $m V_\infty^3$ s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-3}$ donc k s'exprime bien en m^{-1} (on le voit aussi grâce à l'équation (3)).



b) Calculons la distance X :

$$X = \frac{1}{3k} \ln \left(\frac{V_\infty^3}{V_\infty^3 - v^3} \right) = \frac{1}{3 \times 5 \cdot 10^{-4}} \ln \left(\frac{180^3}{180^3 - 90^3} \right) = 89 \text{ m}$$

On peut laisser les vitesses en km/h puisque l'expression de x fait apparaître un rapport des vitesses.



On trouve une distance plus longue que dans la question 3, ce qui est logique puisque les forces de frottement sont prises en compte ici.

Exercice 6.4. Cosmologie : Orbitogramme de la Villette (extrait Agro-Véto 2007) ***

On étudie le mouvement d'une bille d'acier M , de masse m , assimilée à un point matériel sur une surface de révolution.

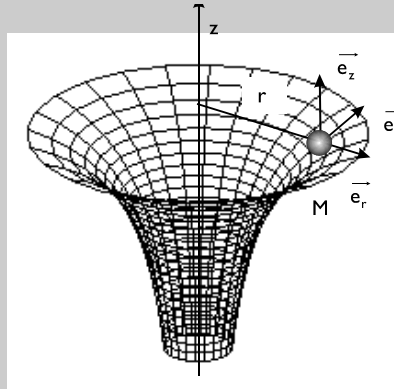


Figure 4

La surface sur laquelle roule la bille est engendrée par la révolution d'une portion d'hyperbole, $z = -\frac{k}{r}$, $k > 0$. On néglige les frottements.

1. Exprimer la vitesse de la bille en coordonnées cylindriques.
2. Faire un bilan des forces s'exerçant sur la bille. Préciser si ces forces dérivent d'une énergie potentielle. Dans l'affirmative, préciser l'expression de l'énergie potentielle associée, en fonction de la variable r uniquement. On choisira l'origine de l'énergie potentielle lorsque r tend vers l'infini.

La quantité $r^2 \frac{d\theta}{dt}$ est une constante notée C (voir exercice 5.4).

3. Exprimer l'énergie mécanique sous la forme :

$$E_m = \frac{1}{2} m \beta_{(r)} \left(\frac{dr}{dt} \right)^2 + \frac{1}{2} m \frac{C^2}{r^2} - \frac{mgk}{r}$$

Préciser $\beta_{(r)}$ en fonction de k et r . Que peut-on dire de l'énergie mécanique ?

4. On peut donc définir une énergie potentielle effective

$E_{peff}(r) = \frac{1}{2} m \frac{C^2}{r^2} - \frac{mgk}{r}$. Tracer l'allure de la courbe $E_{peff}(r)$. En fonction de la valeur de l'énergie mécanique initiale du système E_0 , discuter du caractère lié ou libre du mouvement.

5. Pour quelle valeur de r a-t-on un mouvement circulaire ?

On exprimera le rayon du mouvement circulaire r_c en fonction de C , g et k .

6. On lance la bille d'une distance r_0 avec une vitesse \vec{v}_0 .

Préciser la direction et la norme de \vec{v}_0 pour avoir un mouvement circulaire.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le théorème de l'énergie mécanique ;
- les forces conservatives et non conservatives.

Cet exercice est la suite du problème Agro-Véto 2007 abordée dans l'exercice 5.4.

(Les justifications de $\vec{R}_N = R_r \vec{e}_r + R_z \vec{e}_z$ et de $r^2 \frac{d\theta}{dt}$ constante y figurent.)



1. Dans la base cylindrique : $\vec{OM} = r \vec{e}_r + z \vec{e}_z$.

$$\text{Ainsi : } \vec{v} = \frac{d\vec{OM}}{dt} = \frac{dr}{dt} \vec{e}_r + r \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_\theta + \frac{dz}{dt} \vec{e}_z.$$

Le détail du calcul a été donné dans l'exercice 5.4.



2. On se place dans un référentiel terrestre supposé galiléen. La base de projection est la base cylindrique. Le système étudié est la {bille}.

Les forces extérieures s'appliquant au système sont le poids \vec{P} et la réaction normale du support \vec{R}_N .

Le poids \vec{P} est une force conservative, elle dérive donc d'une énergie potentielle dite de pesanteur notée E_{pp} :

$$\begin{aligned} \delta W_{\text{cons}} &= -dE_{pp} = \delta W_{(\vec{p})} = \vec{P} \cdot d\vec{OM} \\ -dE_{pp} &= -mg \vec{u}_z \cdot (dr \vec{u}_r + r d\theta \vec{u}_\theta + dz \vec{u}_z) \\ dE_{pp} &= mg dz \end{aligned}$$

On primitive : $E_{pp} = mgz + \text{cte} = -mg \frac{k}{r} + \text{cte}$.

De plus $E_{pp}(r \rightarrow +\infty) = 0$, par passage à la limite : $cte = 0$.

$$E_{pp} = mgz = -mg \frac{k}{r}$$

La réaction du support \vec{R}_N est normale à la surface et donc au déplacement de la bille, donc elle ne travaille pas ($\vec{R}_N \perp d\vec{OM}$) et ne dérive pas d'une énergie potentielle.

3. Le poids \vec{P} est une force conservative (elle dérive d'une énergie potentielle) et la réaction du support \vec{R}_N ne travaille pas. L'énergie mécanique se conserve : $E_m = cte' = E_0$.

En effet, lorsque l'on applique le théorème de l'énergie mécanique au système {bille} : $\Delta E_m = \sum W(\vec{F}_{\text{non,cons}})$. Comme il n'y a pas de forces non conservatives travaillant, $\Delta E_m = 0$: l'énergie mécanique se conserve.



$$E_m = E_c + E_{pp} = \frac{1}{2} mv^2 - mg \frac{k}{r} \quad (1)$$

D'après la question 1 :

$$v^2 = \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(r \frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2 \quad (2)$$

$$\text{De plus : } \frac{dz}{dt} = \frac{d}{dt} \left(-k \frac{z}{r}\right) = -\frac{k}{r^2} \frac{dr}{dt} \quad (3)$$

En remplaçant (2) et (3) dans (1) :

$$\begin{aligned} E_m &= \frac{1}{2} m \left(\left(\frac{dr}{dt}\right)^2 + \left(r \frac{d\theta}{dt}\right)^2 + \left(-\frac{k}{r^2} \frac{dr}{dt}\right)^2 \right) - mg \frac{k}{r} \\ E_m &= \frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 \left(1 + \frac{k^2}{r^4}\right) + \frac{1}{2} mr^2 \left(\frac{d\theta}{dt}\right)^2 - mg \frac{k}{r} \end{aligned}$$

D'après l'énoncé : $r^2 \frac{d\theta}{dt} = C$, d'où :

$$E_m = \frac{1}{2} m \left(\frac{dr}{dt}\right)^2 \left(1 + \frac{k^2}{r^4}\right) + \frac{1}{2} m \frac{C^2}{r^2} - mg \frac{k}{r}$$

En identifiant, on a :

$$\beta(r) = 1 + \frac{k^2}{r^4}$$

4. Si on définit $E_{\text{peff}}(r) = \frac{1}{2} m \frac{C^2}{r^2} - \frac{mgk}{r}$, $E_m = E_{\text{ceff}} + E_{\text{peff}}$ avec

$$E_{\text{ceff}} = \frac{1}{2} m \beta(r) \left(\frac{dr}{dt}\right)^2.$$

$E_{\text{peff}}(r \rightarrow 0) = +\infty$ et $E_{\text{peff}}(r \rightarrow +\infty) = 0^-$. Montrons que $E_{\text{peff}}(r)$ passe par un extremum.

$$\frac{dE_{\text{peff}}(r)}{dr} = -m \frac{C^2}{r^3} + \frac{mgk}{r^2}$$

$$\left(\frac{dE_{\text{peff}}(r)}{dr} = 0 \right) \iff \left(r = \frac{C^2}{gk} \right)$$

Compte tenu des valeurs initiale et finale, cet extremum est un minimum. Il traduit donc une position d'équilibre stable.

Ainsi, l'allure de la courbe $E_{\text{peff}}(r)$ est la suivante :

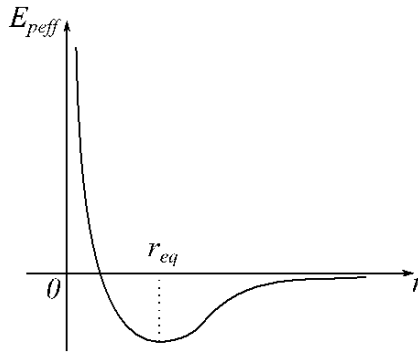


Figure 5

L'énergie potentielle du système est toujours inférieure à son énergie mécanique : $E_{\text{peff}} \leq E_m$ car $E_m = E_{\text{ceff}} + E_{\text{peff}}$ et $E_{\text{ceff}} \geq 0$.

Selon la valeur de l'énergie mécanique, on a différentes situations :

Si $E_0 > 0$, la situation $r \rightarrow +\infty$ est accessible : la bille peut s'éloigner à l'infini (l'énergie potentielle étant convertie en énergie cinétique), on a un état libre.

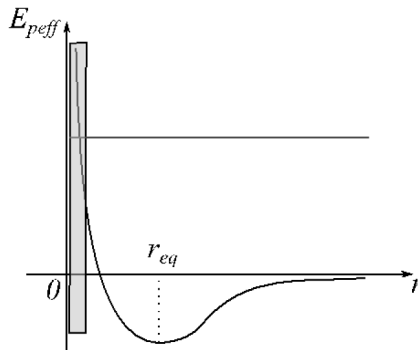


Figure 6

Si $E_0 < 0$, r est compris entre r_1 et r_2 , la bille va osciller autour de la position d'équilibre r_{eq} : on a un état lié.

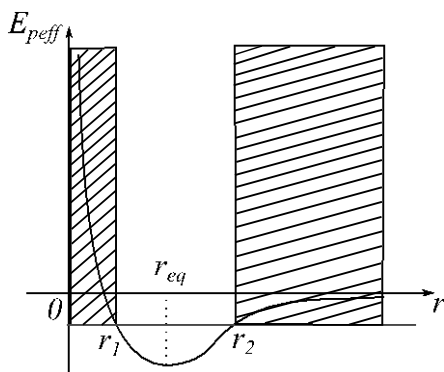


Figure 7

5. La bille a un mouvement circulaire quand une seule valeur de r est possible, c'est-à-dire quand $E_0 = E_{\text{peff},\text{min}}$. Le mouvement est circulaire si et seulement si :

$$\left(\frac{dE_{\text{peff}}(r)}{dr} = 0 \right) \iff \left(r = \frac{C^2}{gk} = r_c \right)$$

Si r est constant, z l'est également puisque $z = -\frac{k}{r}$: le mouvement circulaire est décrit dans un plan horizontal.



6. Pour que la bille ait un mouvement circulaire, r et z doivent être constants. Or, $\vec{v} = \frac{dr}{dt} \vec{e}_r + r \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_\theta + \frac{dz}{dt} \vec{e}_z$. Si r et z sont constants,

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dz}{dt} = 0 \text{ donc } \vec{v} = r \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_\theta.$$

On doit donc lancer la bille selon \vec{e}_θ (direction du vecteur vitesse).

$$\text{La vitesse s'écrit alors : } \vec{v}_0 = r_0 \frac{d\theta}{dt} \vec{e}_\theta.$$

Sa norme vaut $\|\vec{v}_0\| = r_0 \frac{d\theta}{dt} = v_0$. Il reste à exprimer $\frac{d\theta}{dt}$.

Le rayon du cercle r_0 vérifie la relation précédente : $r_0 = \frac{C^2}{gk}$.

$$\text{La constante } C \text{ s'écrit : } C = r \times r \frac{d\theta}{dt} = r_0 \times v_0.$$

$$\text{Par conséquent : } r_0 = \frac{C^2}{gk} = \frac{r_0^2 v_0^2}{gk}.$$

$$\text{On en déduit la norme du vecteur vitesse : } v_0 = \frac{gk}{r_0}.$$

Statique des fluides et des solides

Exercice 7.1 : Réservoir diesel (d'après CCP 2006) *

Le principal danger pour les nouveaux moteurs diesel (HDI, TDI...) est une forte présence d'eau dans le carburant. L'indication de remplissage d'un réservoir de carburant est proportionnelle à la pression mesurée par une jauge placée au fond du réservoir.

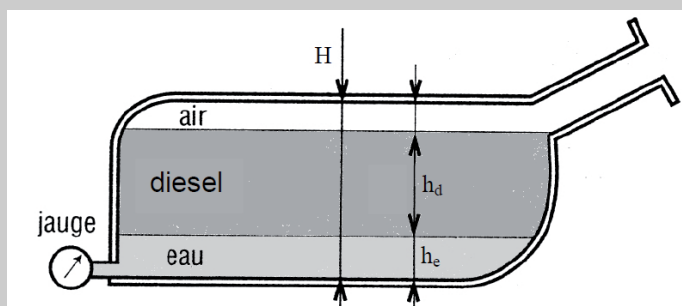


Figure 1

L'eau, de densité plus élevée que le diesel, vient se loger au fond du réservoir, faussant ainsi la mesure prise par la jauge. Le réservoir possède une hauteur totale H . On note ρ_e la masse volumique de l'eau, ρ_d la masse volumique du diesel, g l'accélération de pesanteur et P_a la pression atmosphérique.

1. Déterminer la pression P_{\max} indiquée par la jauge lorsque le réservoir est rempli uniquement de diesel, en fonction de P_a , ρ_d , g et H .

2. Le réservoir contient maintenant de l'eau sur une hauteur h_e . Quelle est la hauteur h_d de diesel pour laquelle la jauge indique le plein du réservoir ? On exprimera h_d en fonction de ρ_e , ρ_d , h_e et H .

3. Application numérique : calculer le taux de remplissage $T = 100 \frac{h_d}{H}$ pour $H = 25 \text{ cm}$, $h_e = 18 \text{ mm}$, $\rho_e = 1 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$ et $\rho_d = 846 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Dans cet exercice, il est question d'appliquer la relation fondamentale de la statique des fluides pour des fluides incompressibles.

Point méthode : lorsque l'énoncé demande une relation entre la pression et l'altitude ou la profondeur, on utilise la relation fondamentale de la statique des

fluides. La méthode générale pour appliquer la relation fondamentale de la statique des fluides est la suivante :

- trouver une expression de ρ
- séparer les variables ;
- intégrer en faisant correspondre les bornes.

Cet exercice fait appel à la pression dans un fluide incompressible (l'eau ou le diesel). Si on choisit un axe (Oz) descendant, où O est à la surface du fluide incompressible et z indique la profondeur, la relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit : $dP = \rho g dz$. Intégrons sachant que ρ est constante :

$$\left(\int_{P_{\text{surface}}}^{P(z)} dP = \rho g \int_0^z dz \right) \Leftrightarrow \left(P(z) = P_{\text{surface}} + \rho g z \right) \quad (1)$$



1. Le réservoir est rempli de diesel. La surface du diesel est en contact avec l'atmosphère, donc par continuité des pressions : $P_{\text{surface,diesel}} = P_a$. La jauge est à une profondeur H . Quand le réservoir est rempli de diesel, on peut écrire : $P_{\text{max}} = P_a + \rho_d g H$.

2. Le réservoir contient à la fois de l'eau et du diesel. Notons $P_{\text{interface,eau/diesel}}$ la pression sur la surface commune à l'eau et au diesel.

(1) Pour l'eau s'écrit : $P_{\text{eau,jauge}} = P_{\text{interface,eau/diesel}} + \rho_e g h_e$.

(1) Pour le diesel s'écrit : $P_{\text{interface,eau/diesel}} = P_a + \rho_d g h_d$.

La jauge indique le plein du réservoir lorsque $P_{\text{eau,jauge}} = P_{\text{max}}$. En combinant les équations que nous venons d'écrire, nous obtenons :

$$P_{\text{max}} = P_{\text{interface,eau/diesel}} + \rho_e g h_e = P_a + \rho_d g h_d + \rho_e g h_e$$

D'après la question précédente $P_{\text{max}} = P_a + \rho_d g H$. Ainsi :

$P_a + \rho_d g H = P_a + \rho_d g h_d + \rho_e g h_e$. On en déduit :

$$h_d = H - \frac{\rho_e}{\rho_d} h_e$$

3. Le taux de remplissage s'écrit :

$$T = 100 \frac{h_d}{H} = 100 \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_d} \frac{h_e}{H} \right) = 100 \left(1 - \frac{1 \cdot 10^3}{846} \frac{18}{250} \right) = 91,5$$

Les masses volumiques doivent s'exprimer dans la même unité (ici prises en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$). Il en est de même des hauteurs (ici exprimées en mm).

Exercice 7.2. Modèle de l'atmosphère (d'après Agro-Véto TB 2009) *

On donne ci-dessous l'évolution de la température de l'atmosphère en fonction de l'altitude. On cherche à retrouver un modèle calculatoire de la pression atmosphérique en fonction de l'altitude :

Alt. (km)	0	2	4	6	8	10	11
Temp. (°C)	15,0	2,0	-10,5	-24,0	-37,0	-49,9	-56,5

1. Pour les altitudes faibles ($z \leq 11$ km, cas de la troposphère), vérifier que l'expression de la température T (en K) en fonction de l'altitude z (en km) peut se mettre sous la forme : $T = T_0 - \beta z$. Donner les valeurs numériques de T_0 et de β .

Dans la suite, on considère que cette relation est satisfaite.

2. En assimilant l'air atmosphérique à un gaz parfait, montrer que la pression

peut s'écrire sous la forme $P = P_0 \left(1 - \frac{\beta z}{T_0}\right)^{\frac{Mg}{R\beta}}$ où M est la masse molaire de

l'air, g est l'accélération de pesanteur, R la constante des gaz parfaits et P_0 la pression en $z = 0$.

On pourra dans la suite admettre cette relation avec les valeurs suivantes :

$\beta = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ K} \cdot \text{m}^{-1}$; $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; $T_0 = 288 \text{ K}$; $P_0 = 1\,013 \text{ hPa}$;

$M = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

3. Le vol en niveau (sur une surface isobare) nécessite un espacement vertical de 500 pieds (soit 150 m environ) et requiert une précision des instruments de mesure telle que l'incertitude soit de l'ordre de 20 pieds (soit 6,0 m).

Exprimer l'incertitude relative de la pression en fonction de l'incertitude relative de l'altitude. À quelle valeur de variation de pression cette incertitude correspond-elle à 1 000 m d'altitude ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'utilisation de la relation fondamentale de la statique des fluides ;
- le calcul d'incertitude relative.



1. On souhaite montrer que la température varie linéairement en fonction de l'altitude : $T = T_0 - \beta z$. Effectuons donc une régression linéaire de la température en Kelvin T , fonction de l'altitude z en km.

- Le coefficient de corrélation est de 0,999. La température peut bien se mettre sous la forme $T = T_0 - \beta z$.
- La pente vaut $-6,5$ donc $\beta = 6,5 \text{ K} \cdot \text{km}^{-1}$.
- L'ordonnée à l'origine vaut 288 donc $T_0 = 288 \text{ K}$.

Il est possible aussi de faire un tracé, de constater que les points sont alignés, puis de déterminer graphiquement la pente et l'ordonnée à l'origine.

Il ne faut pas oublier les unités.

Les valeurs obtenues sont celles données par l'énoncé plus loin. Cela permet de vérifier que cette question a été correctement traitée.

Pour la question 2, revoir le **point méthode** de l'exercice 7.1.



2. Appliquons la relation fondamentale de la statique des fluides pour un axe (Oz) vertical ascendant : $dP = -\rho g dz$ où ρ est la masse volumique du fluide.

L'air est assimilé à un gaz parfait donc $\rho = \frac{PM}{RT} = \frac{PM}{R(T_0 - \beta z)}$.



C'est à ce niveau (avant de séparer les variables) qu'il faut remplacer T par son expression.



$$dP = -\frac{PM}{R(T_0 - \beta z)} g dz$$

Séparons les variables : $\frac{dP}{P} = -\frac{M}{R} g \frac{dz}{(T_0 - \beta z)}$.

$$\text{Intégrons : } \int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{M}{R} g \int_0^z \frac{dz}{(T_0 - \beta z)}$$

Pour intégrer $\frac{1}{(T_0 - \beta z)}$, on peut faire un changement de variables en posant $X = T_0 - \beta z$ ($dX = -\beta dz$).

$$[\ln P]_{P_0}^P = \frac{Mg}{R\beta} [\ln(T_0 - \beta z)]_0^z$$

$$\ln P - \ln P_0 = \frac{Mg}{R\beta} (\ln(T_0 - \beta z) - \ln(T_0)) \quad (1)$$



$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{Mg}{R\beta} \ln \frac{T_0 - \beta z}{T_0} = \ln \left(\frac{T_0 - \beta z}{T_0} \right)^{\frac{Mg}{R\beta}}$$

On obtient ainsi :

$$\frac{P}{P_0} = \left(\frac{T_0 - \beta z}{T_0} \right)^{\frac{Mg}{R\beta}}$$

et on trouve bien l'expression donnée par l'énoncé : $P = P_0 \left(1 - \frac{\beta z}{T_0} \right)^{\frac{Mg}{R\beta}}$.

3. L'incertitude relative de la pression est le rapport $\frac{\Delta P}{P}$.

Point méthode : pour trouver une expression d'une incertitude absolue, on suit la démarche suivante :

- Faire un calcul différentiel.
- Isoler la grandeur dont on veut exprimer l'incertitude (ici).

- Passer aux incertitudes en prenant les valeurs absolues (les erreurs ne peuvent se compenser).

$\frac{\Delta P}{P}$ est obtenu à partir de $\frac{dP}{P}$ qui est la différentielle de $\ln P$.



Faisons la différentielle de l'équation (1) :

$$d(\ln P) - d(\ln P_0) = d\left(\frac{Mg}{R\beta} \ln(T_0 - \beta z)\right) - d\left(\frac{Mg}{R\beta} \ln(T_0)\right)$$

$d(\ln P) = \frac{dP}{P}$ et on utilise le résultat général $d(af) = a df$ où a est une constante et f une fonction. Ici $a = \frac{Mg}{R\beta}$ et $f = \ln(T_0 - \beta z)$.



$$\frac{dP}{P} = \frac{Mg}{R\beta} \times d(\ln(T_0 - \beta z)) = \frac{Mg}{R\beta} \times \frac{d(T_0 - \beta z)}{T_0 - \beta z} = \frac{Mg}{R\beta} \times \frac{-\beta dz}{T_0 - \beta z}$$

$$\frac{dP}{P} = -\frac{Mg}{R} \frac{dz}{T_0 - \beta z}$$

On passe aux incertitudes :

$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{Mg}{R} \frac{\Delta z}{T_0 - \beta z}$$

On en déduit l'expression de l'incertitude sur la pression :

$$\Delta P = P \frac{Mg}{R} \frac{\Delta z}{T_0 - \beta z} = P_0 \left(1 - \frac{\beta z}{T_0}\right)^{\frac{Mg}{R\beta}} \frac{Mg}{R} \frac{\Delta z}{T_0 - \beta z}$$

$$\Delta P = 1\,013 \times \left(1 - \frac{6,5 \cdot 10^{-3} \times 1\,000}{288}\right)^{\frac{29 \cdot 10^{-3} \times 9,81}{8,31 \times 6,5 \cdot 10^{-3}}} \times \frac{2,9 \cdot 10^{-3} \times 9,81}{8,31} \times \frac{6}{288 - 6,5 \cdot 10^{-3} \times 1\,000}$$



Convertir la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$$\Delta P = 0,65 \text{ hPa} = 65 \text{ Pa}$$

Exercice 7.3. Un tour en ballon (d'après G2E 2006) **

L'air atmosphérique est considéré comme un gaz parfait de masse molaire $M_a = 29 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On prend l'axe Oz vertical ascendant. Son origine est prise au niveau du sol. On donne la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$. Au niveau du sol, la température de l'air est $T_0 = 290 \text{ K}$, sa pression est $P_0 = 1 \text{ bar}$, sa masse volumique est $\mu_0 = 1,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. L'accélération de pesanteur se prise égale à $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$.

1. Selon le modèle standard, on admet que dans la troposphère, partie de l'atmosphère comprise entre 0 et 11 km, la température vérifie la relation :

$$T(z) = T_0[1 - az] \text{ avec } a = 22,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^{-1}.$$

Établir la relation liant la pression et l'altitude. On posera : $\beta = \frac{gM_a}{RaT_0}$

2. Quelle est l'expression de $\mu_a(z)$, masse volumique de l'air à l'altitude z ?

Un ballon, de volume maximal $V_{\max} = 1\,000 \text{ m}^3$, est partiellement gonflé au sol avec un volume $V_0 = 500 \text{ m}^3$ d'hélium. La masse totale de l'enveloppe et de la nacelle est $m = 500 \text{ kg}$.

L'enveloppe est munie d'une soupape qui assure l'équilibre mécanique et thermique entre l'hélium et l'air extérieur : la pression et la température à l'intérieur du ballon sont égales à la pression atmosphérique et la température de l'air.

3. Montrer que la densité de l'hélium par rapport à l'air : $d = \frac{\mu_{\text{He}}}{\mu_a}$ est constante

lors de l'ascension. On donne la masse molaire de l'hélium : $M_{\text{He}} = 4 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Calculer d .

4. On appelle force ascensionnelle la somme des forces extérieures s'exerçant sur le ballon, en mouvement rectiligne le long de l'axe Oz . Déterminer l'expression de cette force au sol, en fonction de m , g , d et μ_0 .

5. À quelle condition le ballon s'élève-t-il ?

6. Exprimer le volume $V(z)$ au cours de l'ascension, tant que $V(z) < V_{\max}$.

7. Calculer l'altitude maximale z_{\max} , lorsque le volume atteint sa valeur maximale.

8. Quel est le rôle de la soupape ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'utilisation de la relation fondamentale de la statique des fluides (revoir le **point méthode** de l'exercice 7.1.) ;
- la prise en compte de la poussée d'Archimède dans un bilan de forces.



1. L'axe Oz étant ascendant, l'équation locale de la statique des fluides s'écrit : $dP = -\mu_a g dz$

Le champ de pesanteur est uniforme ($g = \text{cte}$). L'air est assimilé à un gaz parfait et la température de la troposphère varie, donc l'air est considéré comme un fluide compressible.

$$\mu_a = \frac{m_a}{V} = \frac{n_a}{V} \times M_a = \frac{P}{RT_{(z)}} \times M_a$$

$$\text{Donc } dP = \frac{PM_a}{RT_{(z)}} g dz.$$

Or $T_{(z)} = T_0[1 - az]$, en remplaçant dans la relation précédente il vient :

$$\frac{dP}{P} = -\frac{M_a g}{RT_0} \frac{dz}{1 - az} = -\beta a \frac{dz}{1 - az}$$

On intègre entre $(P_0, z = 0)$ et $(P_{(z)}, z)$:

$$[\ln(P)]_{P_0}^{P_{(z)}} = -\beta a \left[-\frac{1}{a} \ln(1 - az) \right]_0^z$$

$$\ln\left(\frac{P_{(z)}}{P_0}\right) = -\beta \ln(1 - az)$$

$$P_{(z)} = P_0(1 - az)^\beta$$

2. D'après la question précédente, on a montré que :

$$\mu_a = \frac{P_{(z)}}{RT_{(z)}} \times M_a \text{ et } P_{(z)} = P_0(1 - az)^\beta, \text{ en combinant les deux :}$$

$$\mu_a(z) = \frac{M_a P_0(1 - az)^\beta}{RT_0(1 - az)} = \frac{M_a P_0}{RT_0} (1 - az)^{\beta-1}$$

$$\text{De plus, au niveau du sol : } \mu_0 = \frac{M_a P_0}{RT_0}.$$

$$\mu_a(z) = \mu_0(1 - az)^{\beta-1}$$

3. L'enveloppe du ballon est munie d'une soupape assurant l'équilibre thermomécanique entre l'hélium et l'air extérieur. L'air et l'hélium sont donc à la même pression et à la même température tant que $V < V_{\text{max}}$.

$$d = \frac{\mu_{\text{He}}}{\mu_a(z)} = \frac{\frac{M_{\text{He}} P_{(z)}}{RT_{(z)}}}{\frac{M_a P_{(z)}}{RT_{(z)}}} = \frac{M_{\text{He}}}{M_a} = \frac{4}{29} = 0,14$$

4. On se place dans le référentiel terrestre supposé galiléen. Le système étudié est le {ballon} (comprenant l'enveloppe, la masse d'hélium dans l'enveloppe et la nacelle). Les forces extérieures s'appliquant au système sont :

- le poids \vec{P} ;
- la poussée d'Archimède de l'air atmosphérique $\vec{\pi}_a$

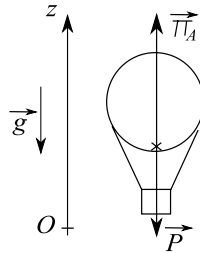


Figure 2

D'après le théorème d'Archimède, tout corps (ici le ballon) plongé dans un fluide (ici l'eau) au repos subit, de la part de celui-ci, une poussée verticale ascendante d'intensité égale à celle du poids du fluide déplacé. On suppose le mouvement du ballon suffisamment lent pour pouvoir utiliser ce théorème.



La force ascensionnelle définie par le sujet s'écrit :

$$\begin{aligned}\vec{F}_{\text{ascensionnelle}} &= \vec{P} + \vec{\pi}_a \\ \vec{F}_{\text{ascensionnelle}} &= m_{\text{tot}} \vec{g} - m_{\text{air}} \vec{g} \\ \vec{F}_{\text{asc}} &= -(m + m_{\text{He}})g \vec{u}_z + m_{\text{air}}g \vec{u}_z \\ \vec{F}_{\text{asc}} &= \left(-m + m_{\text{air}} \left(1 - \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{air}}} \right) \right) g \vec{u}_z\end{aligned}$$

Au niveau du sol : $m_{\text{air}}(z : 0) = \mu_0 V_0$ et $\frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{air}}} = d$.

Ainsi $\vec{F}_{\text{ascensionnelle}}(z = 0) = (-m + \mu_0 V_0(1 - d))g \vec{u}_z$.

5. Le ballon s'élève si la poussée d'Archimède est plus importante que le poids du ballon, c'est-à-dire si $\vec{F}_{\text{ascensionnelle}}$ est dirigée selon $+\vec{u}_z$.

Calculons \vec{F}_{asc} au niveau du sol :

$$\begin{aligned}\vec{F}_{\text{ascensionnelle}}(z = 0) &= \left(-500 + 1,3 \times 500 \left(1 - \frac{4}{29} \right) \right) \times 9,81 \vec{u}_z \\ &= 590 \vec{u}_z\end{aligned}$$

La masse volumique doit s'exprimer en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$: $\mu_0 = 1,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} = 1,3 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$ (1 m^{-3} est 1 000 fois plus grand qu'1 L).

$$1,3 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3} = 1,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}.$$

Au niveau du sol, la force est dirigée selon $+\vec{u}_z$ donc le ballon s'élève.

6. Au cours de l'ascension tant que $V(z) < V_{\max}$: $V(z) = \frac{m_{\text{He}}}{\mu_{\text{He}}(z)}$.

Or : $d = \text{cte} = \frac{m_{\text{He}}}{m_{\text{air}}} = \frac{\mu_{\text{He}}(z)}{\mu_a(z)}$.

De plus, tant que $V(z) < V_{\max}$, la masse d'hélium dans le ballon reste constante et on peut la calculer en se plaçant au niveau du sol, par exemple.



$$m_{\text{He}} = d \times m_{\text{air}}(z = 0) = d\mu_0 V_0$$

Ainsi d'après la question 2, on a :

$$V(z) = \frac{d\mu_0 V_0}{d\mu_a(z)} = \frac{\mu_0 V_0}{\mu_0(1 - az)^{\beta-1}}$$

$$V(z) = V_0(1 - az)^{1-\beta}$$

7. À l'altitude z_{\max} :

$$\begin{aligned} (V(z_{\max}) = V_{\max} = V_0(1 - az_{\max})^{1-\beta}) \\ \Leftrightarrow \left(\frac{V_{\max}}{V_0} = (1 - az_{\max})^{1-\beta} \right) \\ \Leftrightarrow \left(\left(\frac{V_{\max}}{V_0} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} = 1 - az_{\max} \right) \\ z_{\max} = \frac{1}{a} \left(1 - \left(\frac{V_{\max}}{V_0} \right)^{\frac{1}{1-\beta}} \right) \end{aligned}$$

Calculons $\beta = \frac{gM_a}{RaT_0} = \frac{9,81 \times 29 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 22,5 \cdot 10^{-6} \times 290} = 5,25$.

$$z_{\max} = \frac{1}{22,5 \cdot 10^{-6}} \left(1 - \left(\frac{1\,000}{500} \right)^{\frac{1}{1-5,25}} \right) = 6,7 \cdot 10^3 \text{ m}$$

8. $V(z) = V_0(1 - az)^{1-\beta}$, donc si z augmente, $1 - az$ diminue et $(1 - az)^{1-\beta}$ augmente, car $1 - \beta < 0$, donc $V(z)$ augmente. Or, au-delà de z_{\max} , comme le volume maximal est atteint, il va y avoir une surpression de l'hélium dans l'enveloppe, au risque de se déchirer. La soupape permet d'évacuer un peu d'hélium, afin d'éviter cette surpression et un éclatement éventuel de l'enveloppe.

Exercice 7.4. Étude d'une bulle de gaz (d'après G2E 2009) **

Dans la piscine d'un stade nautique, il existe une fosse à plongée dédiée à l'entraînement des plongeurs sous-marins. Au fond de la fosse, de profondeur $H = 10$ m, ouverte à la pression atmosphérique P_0 , se forme une bulle de gaz de masse volumique μ_0 . On désigne par g l'accélération de pesanteur et par μ la masse volumique de l'eau. Lors de sa montée, la force de frottement que subit la bulle est $\vec{F}_t = -6\pi\eta R \vec{v}$, où R désigne le rayon de la bulle, η la viscosité dynamique de l'eau et \vec{v} la vitesse de la bulle. Le mouvement de la bulle est rectiligne et vertical (on prendra l'axe (Oz) vertical ascendant, O se situant au fond de la fosse). On suppose dans un premier temps que le volume de la bulle reste constant.

1. Donner l'équation différentielle suivie par la norme v de la vitesse.

2. Que devient cette équation lorsque $\mu \gg \mu_0$?

Dans la suite, on se placera dans cette condition.

3. Montrer que la bulle atteint une vitesse limite, notée v_∞ . Calculer v_∞ sachant que $\mu g = 10^4 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-2}$, $\eta = 10^{-3} \text{ SI}$ et $R = 1 \text{ mm}$.

4. Exprimer la durée T de la montée jusqu'à la surface libre, en admettant que la vitesse limite est atteinte très rapidement.

Dans la suite, on tient compte du changement de taille de la bulle au cours de la montée. La pression à l'intérieur de la bulle est égale à la pression de l'eau. On note P_A la pression du gaz dans la bulle lorsqu'elle est au fond de la fosse et $P(z)$ lorsqu'elle se situe à une hauteur z par rapport au fond.

5. Donner l'expression de $P(z)$ en fonction de P_A , μg et z .

6. En supposant que la température du gaz reste constante lors de la montée et que le gaz est supposé parfait, donner l'expression du volume de la bulle $V(z)$ en fonction de P_A , du volume initial V_A et de $P(z)$.

7. En déduire l'expression du rayon $r(z)$ de la bulle en fonction de R , son rayon au fond de la fosse, P_A , μg et z .

8. On admet qu'à chaque instant, la bulle se déplace à la vitesse $v_\infty(z)$. Donner l'expression de $v_\infty(z)$ en fonction de R , η , P_A , μg et z .

9. Donner l'expression du temps t nécessaire à la bulle pour atteindre la hauteur z en fonction de P_A , μg , z , η et R .

10. Montrer que la durée T' de la montée de la bulle s'écrit :

$$T' = \frac{3}{5} T \left(\frac{1 - x^{5/3}}{1 - x} \right) \text{ avec } x = \frac{P_0}{P_A}.$$

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'utilisation de la relation fondamentale de la statique des fluides (revoir le **point méthode** de l'exercice 7.1.) ;
- la prise en compte de la poussée d'Archimède dans un bilan de forces ;
- l'utilisation de la deuxième loi de Newton pour trouver l'équation différentielle du mouvement.



1. Le système étudié est la bulle. Le référentiel d'étude est un référentiel terrestre supposé galiléen. La bulle est soumise à son poids, à la poussée d'Archimède et à la force de frottement (figure 3). V désigne le volume de la bulle (assimilé à une sphère) $V = \frac{4}{3} \pi R^3$.

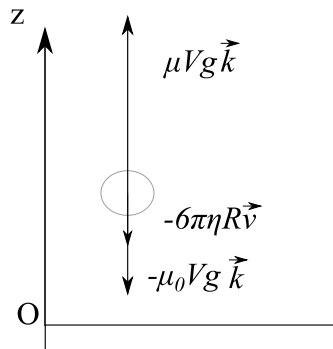


Figure 3

D'après le théorème d'Archimède, tout corps (ici la bulle de gaz) plongé dans un fluide (ici l'eau) au repos subit de la part de celui-ci une poussée verticale ascendante d'intensité égale à celle du poids du fluide déplacé. On suppose le mouvement de la bulle suffisamment lent pour pouvoir utiliser ce théorème.



Appliquons la seconde loi de Newton :

$$m \vec{a} = -\mu_0 V g \vec{k} + \mu V g \vec{k} - 6\pi\eta R \vec{v}$$

Projetons sur l'axe (Oz) en utilisant $\vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \frac{dv}{dt} \vec{k}$:

$$m \frac{dv}{dt} = -\mu_0 V g + \mu V g - 6\pi\eta R v$$

En remplaçant V par son expression, l'équation différentielle suivie par la norme de la vitesse s'écrit :

$$m \frac{dv}{dt} = (-\mu_0 + \mu) g \frac{4}{3} \pi R^3 - 6\pi\eta R v$$

2. Lorsque $\mu \gg \mu_0$, l'équation différentielle devient :

$$m \frac{dv}{dt} = \mu g \frac{4}{3} \pi R^3 - 6\pi\eta Rv$$

3. La bulle atteint une vitesse limite lorsque $\frac{dv}{dt} = 0$ (la vitesse limite correspond à l'établissement du régime permanent). D'après la question précédente, nous obtenons :

$$v_\infty = \frac{\mu g \frac{4}{3} \pi R^3}{6\pi\eta R} = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta}$$

Application numérique : $v_\infty = \frac{2}{9} \frac{10^4 \times (10^{-3})^2}{10^{-3}} = 2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

La valeur de v_∞ est donnée avec un chiffre significatif.



4. Si la vitesse limite est atteinte très rapidement, on peut considérer que la vitesse de la bulle est toujours égale à v_∞ . Le temps nécessaire à la bulle pour remonter est donc :

$$T = \frac{T}{v_\infty} = \frac{9\eta H}{2\mu g R^2} = 4 \text{ s}$$

Le calcul de T doit s'effectuer avec la valeur précise de v_∞ et non pas la valeur approchée précédente. Le calcul donne alors 4,5 s dont l'arrondi à un chiffre significatif est 4 s.



5. Faisons appel à la relation fondamentale de la statique des fluides pour un axe (Oz) ascendant et intégrons entre $z = 0$ et z , sachant que μ est constant :

$$\begin{aligned} dP &= -\mu g dz \\ \int_{P_A}^{P(z)} dP &= -\mu g \int_0^z dz \\ P(z) - P_A &= -\mu g z \\ P(z) &= P_A - \mu g z \end{aligned}$$

Quand z augmente, la pression diminue, ce qui est logique car on se rapproche de la surface.



6. Le gaz est supposé parfait donc au fond de la fosse : $P_A V_A = nRT$. De même $P(z)V(z) = nRT$. Nous avons ainsi :

$$V(z) = V_A \frac{P_A}{P(z)}$$

7. $V_A = \frac{4}{3}\pi R^3$ et $V(z) = \frac{4}{3}\pi r^3$. En remplaçant dans l'expression précédente, nous obtenons :

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{P_A}{P(z)} = \frac{4}{3}\pi R^3 \frac{P_A}{P_A - \mu g z}$$

$$r(z) = R \left(\frac{P_A}{P_A - \mu g z} \right)^{1/3}$$

8. Une analogie avec la question 3 permet d'écrire :

$$v_\infty(z) = \frac{2}{9} \frac{\mu g r^2}{\eta} = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta} \left(\frac{P_A}{P_A - \mu g z} \right)^{2/3}$$

9. Nous trouvons ainsi l'équation différentielle suivie par z :

$$\frac{dz}{dt} = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta} \left(\frac{P_A}{P_A - \mu g z} \right)^{2/3}$$

Séparons les variables et intégrons entre $(z = 0 ; t = 0)$ et $(z ; t)$:

$$\int_0^z (P_A - \mu g z)^{2/3} dz = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta} (P_A)^{2/3} \int_0^t dt$$

La primitive de X^n est égale à $\frac{X^{n+1}}{n+1}$ avec n entier ou réel. On peut ensuite faire un changement de variables : $X = P_A - \mu g z$.



$$\left[-\frac{3}{5\mu g} (P_A - \mu g z)^{5/3} \right]_0^z = \frac{2}{9} \frac{\mu g R^2}{\eta} (P_A)^{2/3} t$$

$$-\frac{3}{5\mu g} ((P_A - \mu g z)^{5/3} - P_A^{5/3}) \times \frac{9\eta}{2\mu g R^2 P_A^{2/3}} = t$$

10. La durée T' est obtenue lorsque $z = H$:

$$\frac{3}{5\mu g} (P_A^{5/3} - (P_A - \mu g H)^{5/3}) \times \frac{9\eta}{2\mu g R^2 P_A^{2/3}} = T'$$

De plus, $P(z = H) = P_A - \mu g H = P_0$ et en utilisant la question 4, nous pouvons écrire :

$$T' = \frac{3}{5\mu g} (P_A^{5/3} - P_0^{5/3}) \times \frac{9\eta}{2\mu g R^2 P_A^{2/3}} = \frac{3}{5\mu g} \frac{P_0^{5/3} - P_A^{5/3}}{P_A^{2/3}} \times \frac{T}{H}$$

$$T' = \frac{3}{5} T \frac{P_A^{5/3} - P_0^{5/3}}{P_A^{2/3} (P_A - P_0)} = \frac{3}{5} T \frac{P_A^{5/3} - P_0^{5/3}}{P_A^{2/3} P_A \left(1 - \frac{P_0}{P_A}\right)}$$

En posant $x = \frac{P_0}{P_A}$, nous trouvons bien : $T' = \frac{3}{5} T \left(\frac{1 - x^{5/3}}{1 - x} \right)$.

Exercice 7.5. Forces pressantes sur un barrage
(d'après Agro TB 2001) *

Dès le début de l'exploitation des mines d'argent en Bolivie, les colons espagnols construisirent des barrages, pour disposer de l'eau nécessaire au traitement du minerai.

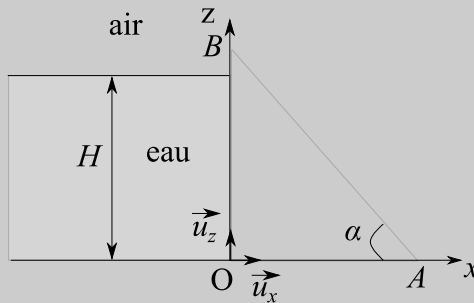


Figure 4

Un des premiers barrages, construit à la fin du XVI^e siècle, peut être assimilé à une construction dont la coupe transversale est un triangle de base $OA = 8,00$ m et d'angle $\alpha = 60,0^\circ$. Sa longueur est $L = 200$ m (suivant l'axe (Oy)), perpendiculaire au plan de la figure, orienté vers l'arrière de la figure).

Le barrage permet de réaliser une retenue d'eau comprise entre les plans $z = 0,00$ m et $z = H = 7,00$ m. L'eau est assimilée à un liquide homogène incompressible de masse volumique $\rho_e = 1,00 \text{ kg} \cdot \text{L}^{-1}$, en équilibre dans le référentiel d'étude supposé galiléen, dans un champ de pesanteur ($g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$). On suppose que la pression de l'air est uniforme, égale à $P_0 = 1,00 \cdot 10^5$ Pa.

Forces pressantes de la part de l'eau

1. Établir l'expression de la pression P en un point M de cote z , situé dans l'eau en fonction de P_0, ρ_e, g, H et z .
2. Exprimer la force élémentaire de pression exercée par l'eau sur une surface élémentaire $L dz$ du barrage centrée sur M' , point de la paroi qui a même cote que M .

3. Déduire des questions précédentes la résultante des forces de pression qu'exerce l'eau sur le barrage en fonction de P_0 , ρ_e , g , H et L .

4. Calculer la norme de la résultante des forces pressantes dues à l'eau.

Forces pressantes de la part de l'air

5. Exprimer la résultante des forces de pression dues à l'air sur le barrage. On donnera les composantes selon (Ox) et selon (Oz) de cette résultante. Calculer la norme de la résultante des forces pressantes dues à l'air.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'utilisation de la relation fondamentale de la statique des fluides (revoir le **point méthode** de l'exercice 7.1.) ;
- l'expression de forces pressantes ;
- le calcul de la résultante de forces pressantes.



1. L'axe (Oz) étant ascendant, la relation fondamentale de la statique des fluides s'écrit pour l'eau : $dP = -\rho_e g dz$. ρ_e est une constante ; intégrons sachant que lorsque $z = H$, $P = P_0$ et en sortant :

$$\left(\int_0^{P(z)} dP = -\rho_e g \int_H^z dz \right) \iff (P(z) - P_0 = -\rho_e g(z - H))$$

$$\iff (P(z) = P_0 + \rho_e g(H - z))$$

La pression P en profondeur est bien supérieure à la pression à la surface P_0 .

Au point M' , la pression de l'eau vaut P . La surface élémentaire $L dz$ a une épaisseur très faible, on considère donc que la pression de l'eau vaut P sur toute cette surface.



2. L'intensité de la force pressante est égale au produit de la pression P par la surface élémentaire. La force est dirigée du fluide vers la surface.

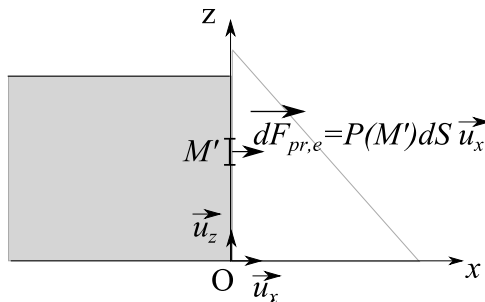


Figure 5

La force de pression sur cette surface élémentaire s'écrit :

$$d\vec{F}_{pr,e} = PL dz \vec{u}_x = (P_0 + \rho_e g(H - z))L dz \vec{u}_x$$

3. La résultante des forces pressantes s'obtient en intégrant l'expression précédente :

$$\vec{F}_{pr,e} = \int_0^H (P_0 + \rho_e g(H - z))L dz \vec{u}_x$$

Développons pour intégrer plus facilement :

$$\vec{F}_{pr,e} = \left(\int_0^H (P_0 + \rho_e gH)L dz - \int_0^H \rho_e gzL dz \right) \vec{u}_x$$

$$\vec{F}_{pr,e} = \left((P_0 + \rho_e gH)L[z]_0^H - \rho_e gL \left[\frac{z^2}{2} \right]_0^H \right) \vec{u}_x$$

$$\vec{F}_{pr,e} = \left((P_0 + \rho_e gH)LH - \rho_e gL \frac{H^2}{2} \right) \vec{u}_x$$

$$\vec{F}_{pr,e} = \left(P_0LH + \rho_e gL \frac{H^2}{2} \right) \vec{u}_x$$

4. Calculons la norme de la force pressante due à l'eau :

$$\|\vec{F}_{pr,e}\| = P_0LH + \rho_e gL \frac{H^2}{2}$$

$$\|\vec{F}_{pr,e}\| = 1,00 \cdot 10^5 \times 200 \times 7,00$$

$$+ 1,00 \cdot 10^3 \times 9,81 \times 200 \times \frac{7,00^2}{2}$$

$$\|\vec{F}_{pr,e}\| = 188 \cdot 10^6 \text{ N}$$

La pression de l'air est la même sur toute la surface du barrage. L'intensité de la force pressante due à l'air est égale au produit de la pression par la surface. La force est dirigée du fluide vers la surface.



5. On peut décomposer la force de pression due à l'air en deux parties (voir figure 6) :

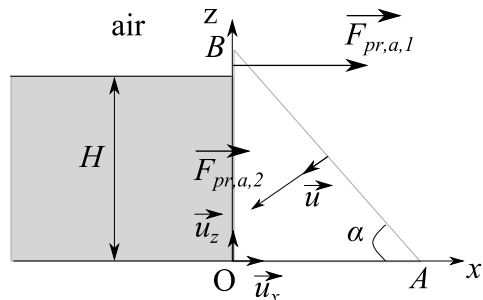


Figure 6

$$\vec{F}_{pr,a,1} = P_0 \times (OB - H)L\vec{u}_x = P_0 \times (OA \tan \alpha - H)L\vec{u}_x$$

$$\vec{F}_{pr,a,2} = P_0 \times AB \times L\vec{u}$$

Dans le triangle rectangle OAB , $\cos \alpha = \frac{OA}{AB}$ donc $AB = \frac{OA}{\cos \alpha}$.

Il faut décomposer \vec{u} sur la base $(\vec{u}_x; \vec{u}_z)$:

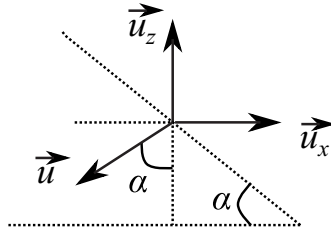


Figure 7

$$\vec{u} = -\sin(\alpha)\vec{u}_x - \cos(\alpha)\vec{u}_z$$

$$\vec{F}_{pr,a,2} = P_0 \times L \frac{OA}{\cos \alpha} (-\sin(\alpha)\vec{u}_x - \cos(\alpha)\vec{u}_z)$$

$$\vec{F}_{pr,a,2} = P_0 \times L \times OA (-\tan(\alpha)\vec{u}_x - \vec{u}_z)$$

La force pressante due à l'air sur le barrage est la somme des deux :

$$\vec{F}_{pr,a} = \vec{F}_{pr,a,1} + \vec{F}_{pr,a,2} = -P_0 \times H \times L\vec{u}_x - P_0 \times L \times OA\vec{u}_z$$

$\vec{F}_{pr,a}$ est ainsi exprimée dans une base orthonormée directe, sa norme peut s'exprimer simplement :

$$\|\vec{F}_{pr,a}\| = \sqrt{(P_0 \times H \times L)^2 + (P_0 \times L \times OA)^2} = P_0 L \sqrt{H^2 + OA^2}$$

$$\|\vec{F}_{pr,a}\| = 1,00 \cdot 10^5 \times 200 \sqrt{7,00^2 + 8,00^2} = 213 \cdot 10^6 \text{ N}$$

Exercice 7.6. Treuil (d'après oral Agro-Véto)

Un solide (S) de masse m peut glisser sans frottement sur un plan incliné faisant un angle α avec l'horizontale. Il est maintenu par un fil inextensible parallèle au plan incliné (et de masse négligeable). Le fil s'enroule sur un treuil constitué d'une roue de masse M et de rayon r , d'axe de rotation perpendiculaire à la figure, actionnée par une manivelle de longueur L et de masse négligeable (figure 8).

L'opérateur exerce la force \vec{F} perpendiculaire à la manivelle pour éviter que la masse ne glisse sur le plan incliné.

1. Présenter sur le schéma les forces agissant sur le solide (S) d'une part, sur le treuil d'autre part (les forces exercées par son support sur le treuil s'appliquent au niveau de l'axe de rotation).

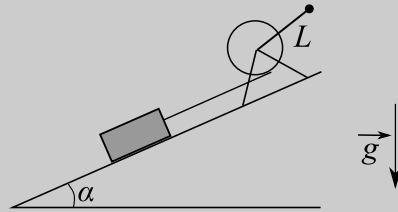


Figure 8

2. Calculer la norme de chacune des forces appliquées au solide (S), lorsqu'il est à l'équilibre.

3. En déduire la norme F de la force qu'il faut exercer sur la manivelle pour maintenir le solide (S) en équilibre ; quel est l'intérêt de la manivelle ? Faire l'application numérique et commenter (on pourra comparer à un poids).

4. En réalité, le solide (S) subit de la part du support une force de frottement opposée au mouvement éventuel, de norme $R_T = f R_N$, la force R_N étant la réaction normale exercée par le support sur le solide. Calculer et commenter la valeur de la force F minimale permettant de remonter la masse m , si $f = 0,5$.

Données : $g = 9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; $m = 450 \text{ kg}$; $r = 25 \text{ cm}$; $L = 55 \text{ cm}$; $\alpha = 12^\circ$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le bilan des forces sur un solide ;
- les deux conditions d'équilibre pour un solide.

Pour tout exercice de mécanique, il est indispensable de préciser le référentiel d'étude, la base et le système étudié. Ici, le système étudié est soit le solide (S), soit le treuil, et on se place dans un référentiel terrestre supposé galiléen.

Faire des schémas clairs permet d'éviter certaines erreurs lors des projections.



1. Bilan des forces extérieures s'appliquant sur le solide :

- le poids du solide \vec{P} ;
- la réaction normale du plan (glissement sans frottement) \vec{R}_N ;
- la tension du fil sur le solide \vec{T} .

Bilan des forces extérieures s'appliquant sur le treuil :

- le poids du treuil \vec{P}' ;
- la réaction du support sur le treuil \vec{R}' ;
- la tension du fil sur le treuil \vec{T}' ;
- la force exercée par l'opérateur sur la manivelle \vec{P} .

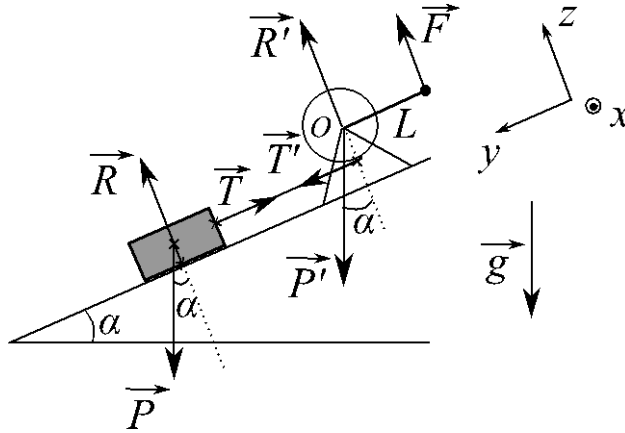


Figure 9

2. Pour le solide (S) : $\|\vec{P}\| = m \times g = 450 \times 9,81 = 4,41 \cdot 10^3 \text{ N}$.

Le solide est en équilibre donc : $\vec{P} + \vec{R} + \vec{T} = \vec{0}$.

En projetant sur Oy : $mg \sin(\alpha) + 0 - \|\vec{T}\| = 0$.

En projetant sur Oz : $-mg \cos(\alpha) + \|\vec{R}\| + 0 = 0$.

D'où :

$$\|\vec{T}\| = mg \sin(\alpha) = 450 \times 9,81 \times \sin(12^\circ) = 918 \text{ N}$$

$$\|\vec{R}\| = mg \cos(\alpha) = 450 \times 9,81 \times \cos(12^\circ) = 4,32 \cdot 10^3 \text{ N}$$

3. On cherche l'intensité de la force \vec{F} . Le treuil étant en équilibre, nous pouvons écrire : $\vec{P}' + \vec{R}' + \vec{T}' + \vec{F} = \vec{0}$. Cette équation comporte trop d'inconnues. Utilisons donc la seconde condition d'équilibre sur le treuil :

$$\sum \mathcal{M}_{Ox}(\vec{F}_{\text{ext}}) = 0$$

Point méthode : la somme des moments par rapport à un axe des forces s'appliquant sur un solide est nulle. L'axe est choisi de façon judicieuse.

Ici, on choisit l'axe (Ox) car \vec{P}' et \vec{R}' passent par l'axe Ox donc $\mathcal{M}_{Ox}(\vec{P}') = 0$ et $\mathcal{M}_{Ox}(\vec{R}') = 0$. La seconde condition d'équilibre se simplifie :

$$(\mathcal{M}_{Ox}(\vec{T}') + \mathcal{M}_{Ox}(\vec{F})) = 0 \quad (1)$$

Le moment d'une force par rapport à un axe (Ox) est le produit de l'intensité de la force par son bras de levier. Nous devons de plus ajouter un signe : nous pou-

vons choisir de prendre un moment positif pour une force qui fait tourner le solide dans le sens trigonométrique.

Le bras de levier d'une force est la distance entre l'axe (Ox) et la ligne d'action de la force.

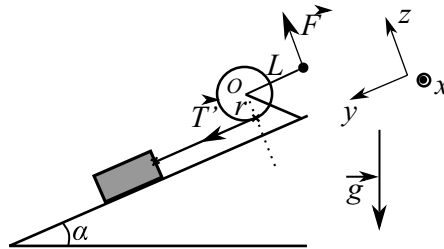


Figure 10

Le bras de levier de \vec{F} est L et \vec{F} fait tourner le treuil dans le sens trigonométrique : $\mathcal{M}_{Ox}(\vec{F}) = +L\|\vec{F}\|$.

Le bras de levier de \vec{T}' est r et \vec{T}' fait tourner le treuil dans le sens horaire donc $\mathcal{M}_{Ox}(\vec{T}') = -r\|\vec{T}'\|$.

La seconde condition d'équilibre du treuil s'écrit :

$$+L\|\vec{F}\| - r\|\vec{T}'\| = 0$$

donc $\|\vec{F}\| = \frac{r}{L}\|\vec{T}'\|$

D'après la propriété de la tension d'un fil inextensible :

$$(\vec{T}' = -\vec{T}) \Rightarrow (\|\vec{T}'\| = \|\vec{T}\|)$$

Par conséquent :

$$\begin{aligned} \|\vec{F}\| &= \frac{r}{L}\|\vec{T}\| = \frac{r}{L}mg \sin(\alpha) = \frac{25}{55} \times 450 \times 9,81 \times \sin(12^\circ) \\ &= 417 \text{ N} \end{aligned}$$

On constate que $\|\vec{F}\| \approx \frac{\|\vec{P}\|}{10}$, on peut lever un objet lourd avec une petite force grâce au bras de levier.

4. On remonte la masse sur le plan incliné et \vec{R}_T est opposée au mouvement.

La première condition d'équilibre du solide s'écrit :

$$\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{P} + \vec{R} + \vec{T} = \vec{0}$$

En projetant sur Oz , il vient :

$$(-mg \cos(\alpha) + \|\vec{R}_N\| + 0 = 0) \Leftrightarrow (\|\vec{R}_N\| = R_N = mg \cos(\alpha))$$

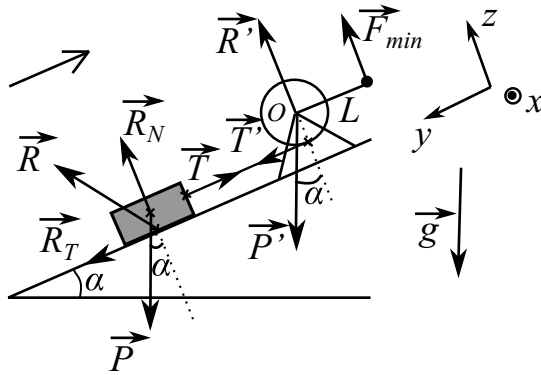


Figure 11

De plus $R_T = f R_N = f m g \cos(\alpha)$

$$R_T = 0,5 \times 450 \times 9,81 \times \cos(12^\circ) = 2,16 \cdot 10^3 \text{ N}$$

En projetant la première condition d'équilibre du solide sur Oy , il vient :

$$m g \sin(\alpha) + \|\vec{R}_T\| - \|\vec{T}\| = 0$$

$$T = \|\vec{T}\| = m g \sin(\alpha) + R_T = m g (\sin(\alpha) + f \cos(\alpha))$$

$$T = 450 \times 9,81 \times (\sin(12^\circ) + 0,5 \times \cos(12^\circ)) = 3,08 \cdot 10^3 \text{ N}$$

Enfin, d'après le résultat de la question 3 :

$$\|\vec{F}_{\min}\| = \frac{r}{L} \|\vec{T}\| = \frac{r}{L} m g (\sin(\alpha) + f \cos(\alpha))$$

$$\begin{aligned} \|\vec{F}_{\min}\| &= \frac{22}{55} \times 450 \times 9,81 \times (\sin(12^\circ) + 0,5 \times \cos(12^\circ)) \\ &= 1,40 \cdot 10^3 \text{ N} \end{aligned}$$

$$V_{\max} = \sqrt{2g(H+L) + \frac{mgx^2}{k}} \quad \vec{a} \cdot \vec{b} = |\vec{a}| |\vec{b}| \cos \alpha$$

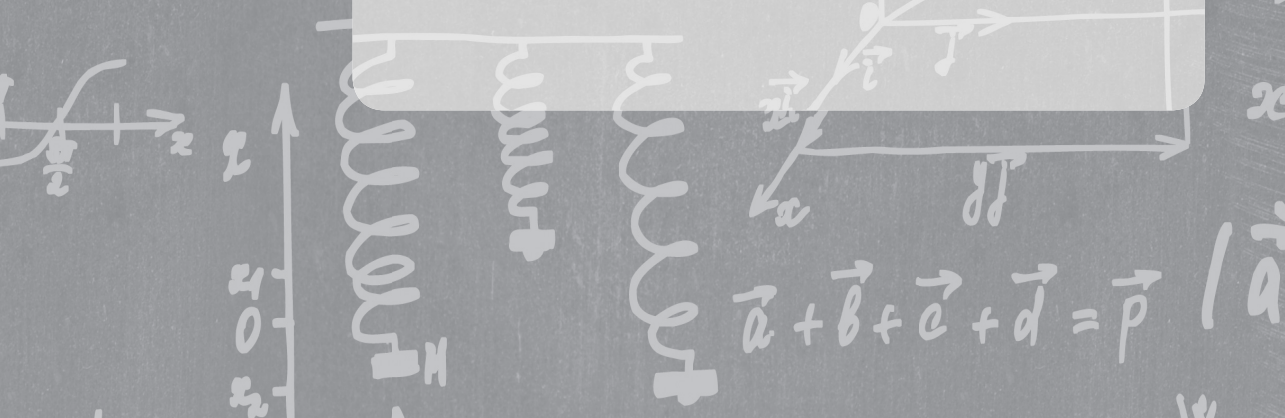
$$mg(H+L) = \frac{mV_{\max}^2}{2} + \frac{k\Delta x^2}{2} - mg\Delta x$$

$$mg = k\Delta x$$

$$mV_0 = (M+m)U; \quad U = \frac{mV_0}{M+m}$$

Thermodynamique

$$\alpha = \pm \arccos \frac{a + 2Tn}{k}$$



$$mg = k\Delta x$$

$$\text{ctg } \alpha + Tn$$

$$A = \frac{mg}{k} \sqrt{1 + \frac{k}{M+m} \left(\frac{V_0}{g}\right)^2}$$

$$\Delta x = mg/k$$

$$(M+m)g \pm \sqrt{[kx_0 - (M+m)g]^2 + k(M+m)U^2} \quad mV_0 = (M+m)U$$

$$A = (v \dots) / (M+m)U^2 \quad kx_0^2$$

États et transformation de la matière

Exercice 8.1 : Les pneumatiques (d'après G2E 2010) *

Un poste mobile de gonflage de pneumatiques comporte un réservoir de volume $V_1 = 15 \text{ L}$ que l'on peut remplir d'air, sous la pression $P_1 = 6 \text{ bars}$. L'air sera assimilé à un gaz parfait.

1. La température du réservoir est égale à $\theta_1 = 17 \text{ }^\circ\text{C}$. Exprimer la quantité de matière d'air dans le réservoir. La pression chute à $P_f = 1 \text{ bar}$, la température n'est pas modifiée. Calculer le volume V_f qu'occupe l'air.

2. On utilise le poste mobile, contenant de l'air sous la pression P_1 à la température θ_1 , pour compléter le gonflage d'un pneumatique de l'automobile. La pression avant le gonflage est $P_2 = 1,2 \text{ bar}$ et la pression recommandée par le manufacturier est $P_3 = 2 \text{ bars}$. Le volume de l'enveloppe, supposé invariable, est $V = 35 \text{ L}$.

a) Calculer le volume d'air introduit dans le pneumatique, mesuré à $17 \text{ }^\circ\text{C}$ sous 1 bar .

b) Calculer la pression finale P_4 de l'air dans le poste mobile à la fin de l'opération à $17 \text{ }^\circ\text{C}$.

3. Après un parcours effectué à grande vitesse, la pression dans le pneumatique atteint la pression $P_5 = 6 \text{ bars}$ (pression maximale). Sachant que lorsque la température du pneumatique est supérieure à $250 \text{ }^\circ\text{C}$, la gomme se dégrade, risque-t-on l'explosion ?

4. La masse de la voiture ($m = 1\,200 \text{ kg}$) est également répartie sur les quatre pneumatiques. La pression des pneus est celle recommandée par le manufacturier.

a) Donner, à la température $17 \text{ }^\circ\text{C}$, la surface de contact entre un pneumatique et le sol.

b) Le véhicule est susceptible de faire de « l'aquaplaning » (perte d'adhérence sur une route recouverte d'eau). Que faire pour réduire « l'aquaplaning » ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'utilisation de la loi des gaz parfaits ;
- la conservation de la matière au cours des différents échanges pour un système fermé non siège de réaction chimique ;
- la pression définie comme une force surfacique.



1. L'air étant assimilé à un gaz parfait, $P_1 V_1 = nRT_1$ donc :

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = n_1 \quad (1)$$

Lorsque la pression vaut P_f , $P_f V_f = nRT_1$, donc $V_f = \frac{P_1 V_1}{P_f}$.



Dans la loi des gaz parfaits, lors de l'application numérique, il faut que la pression P soit en Pa (Pascal, 1 bar = 10^5 Pa), que le volume V soit en m^3 (1 L = 10^{-3} m^3) et que la température T soit en K (Kelvin, $T (\text{K}) = 273 + t$ ($^\circ\text{C}$)). La constante des gaz parfaits R est par définition égale à $8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.



$$V_f = \frac{6 \cdot 10^5 \times 15 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} = 9 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 90 \text{ L}$$

2. a) Le volume V' d'air introduit dans le pneu s'exprime en utilisant l'équation des gaz parfaits $P'V' = n'RT_1$, où $P' = 1$ bar et $T_1 = 273 + 17$, et n' est la quantité d'air introduite.

$n' = n_3 - n_2$ où n_2 est la quantité de matière avant le gonflage et n_3 celle

après le gonflage : $n_2 = \frac{P_2 V}{RT_1}$ et $n_3 = \frac{P_3 V}{RT_1}$.

On obtient donc $n' = n_3 - n_2 = \frac{V}{RT_1} (P_3 - P_2)$.

$$V' = \frac{n'RT_1}{P'} = \frac{V}{P'} (P_3 - P_2)$$

$$V' = \frac{35 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^5} (2 \cdot 10^5 - 1,2 \cdot 10^5) = 2,8 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 28 \text{ L}$$

b) Initialement, dans le poste mobile, on avait une quantité d'air (d'après la question 1). On a prélevé une quantité d'air $n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1}$ (cf. question

2. a) afin de compléter le gonflage du pneu.

Au final, dans le compresseur, il reste donc une quantité d'air n_4 avec :

$$n_4 = n_1 - n' = \frac{P_1 V_1}{RT_1} - \frac{V}{RT_1} (P_3 - P_2)$$

Et d'après la loi des gaz parfaits : $n_4 = \frac{P_4 V_1}{RT_1}$ (le compresseur a un volume fixe V_1). En égalisant les deux relations, il vient :

$$P_4 = P_1 - \frac{V}{V_1}(P_3 - P_2)$$

$$P_4 = 6 \cdot 10^5 - \frac{35 \cdot 10^{-3}}{15 \cdot 10^{-3}}(2 \cdot 10^5 - 1,2 \cdot 10^5) = 4,1 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 4,1 \text{ bars}$$

3. Initialement le pneu était dans les conditions recommandées par le constructeur (P_3, T_1). Après le parcours à grande vitesse, il est à l'état (P_5, T_5). De plus, le volume du pneu est supposé invariable et le pneu constitue un système fermé, donc sa quantité de matière de gaz n'a pas varié.

$$n_3 = \frac{P_3 V}{RT_1} = \frac{P_5 V}{RT_5}$$

$$T_5 = \frac{P_5 T_1}{P_3}$$

$$T_5 = \frac{6 \cdot 10^5 \times 290}{2 \cdot 10^5} = 870 \text{ K} = 597 \text{ °C}$$

Il y a donc risque de dégradation des gommages et d'explosion.

4. a) Les quatre pneus du véhicule sont à la pression recommandée P_3 et ils supportent le poids du véhicule, donc la force pressante exercée par les pneus compense le poids du véhicule.

Or la pression est une force surfacique, donc $P_3 = \frac{\|\vec{P}_{\text{voiture}}\|}{S_{\text{tot}}}$, avec

$\|\vec{P}_{\text{voiture}}\| = mg$ et S_{tot} représente la surface de contact des 4 pneus avec le sol. Par conséquent :

$$S_{1 \text{ pneu}} = \frac{S_{\text{tot}}}{4} = \frac{mg}{4 \times P_3}$$

$$S_{1 \text{ pneu}} = \frac{1\,200 \times 9,81}{4 \times 2 \cdot 10^5} = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$$

La surface de contact entre un pneu et le sol est environ celle d'une carte postale (10 cm × 15 cm).



b) Pour réduire l'aquaplaning, il faut augmenter la surface de contact entre le pneu et le sol, afin d'éviter la perte d'adhérence. Pour ce faire, il faut légèrement dégonfler les pneus.

Il faut également réduire sa vitesse pour permettre au pneu de bien évacuer l'eau (au travers des rainures et canaux) et éviter la formation de ce film entre le pneu et la route.

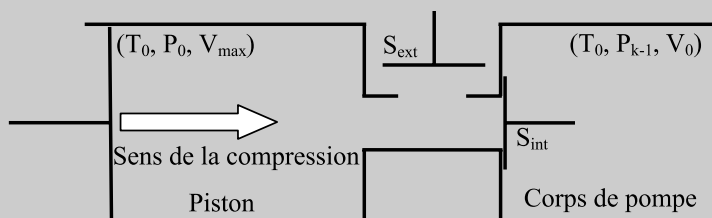
Exercice 8.2 Machine à café expresso (d'après Agro-TB 2010) **

Dans une machine à café expresso, on fait circuler l'eau chaude à travers la poudre de café, en jouant sur une différence de pression. La plupart des machines à café de ce type réalisent des pressions de 15 bars. On s'intéresse ici au principe d'une pompe à air permettant de comprimer l'air ambiant. La pompe est constituée de deux compartiments, le corps de la pompe de volume fixe V_0 , dans lequel est stocké l'air sous pression, et un piston qui, à chaque aller-retour, pousse de l'air issu de l'atmosphère extérieure dans le corps.

On suppose la température constante égale à $\theta_0 = 20\text{ °C}$, et l'air est assimilé à un gaz parfait de masse molaire $M = 29\text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ dont la pression dans l'atmosphère est de $P_0 = 10^5\text{ Pa}$.

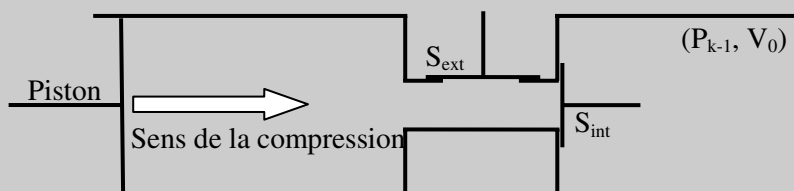
On peut décomposer le fonctionnement de la pompe selon une séquence de trois étapes :

- La soupape interne S_{int} est fermée, la soupape externe S_{ext} est ouverte. La pression dans le corps de pompe, à l'issue du $(k - 1)$ -ième coup de piston, est P_{k-1} , le piston est rempli d'air pris dans les conditions de pression de l'atmosphère extérieure.

État initial

Figure 1

- On ferme la soupape externe S_{ext} , le piston avance alors jusqu'à délimiter le volume minimal V_{min} indispensable au jeu des soupapes. On ouvre finalement la soupape interne S_{int} pour faire entrer l'air comprimé dans le corps de la pompe.

Fermeture de la soupape :


Figure 2

Fin de la compression :

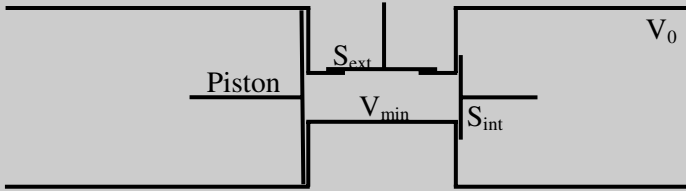


Figure 3

Ouverture de la soupape S_{int} :

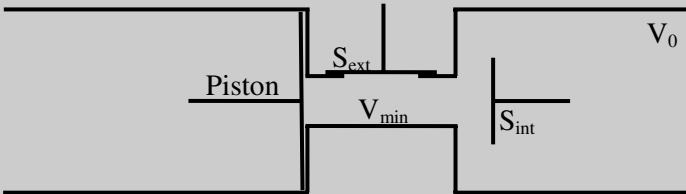


Figure 4

- On ferme la soupape interne S_{int} puis on ouvre la soupape externe S_{ext} , la pression dans le corps de pompe est maintenant P_k . Il reste à ramener le piston dans sa position initiale et le k -ième coup de piston est terminé.

Ouverture de la soupape S_{ext} :

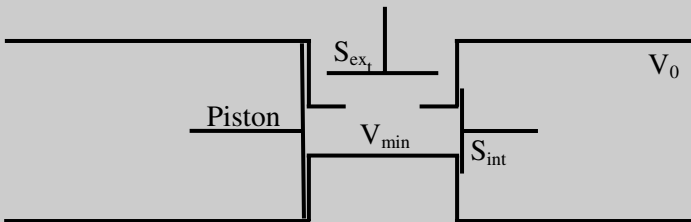


Figure 5

État final :

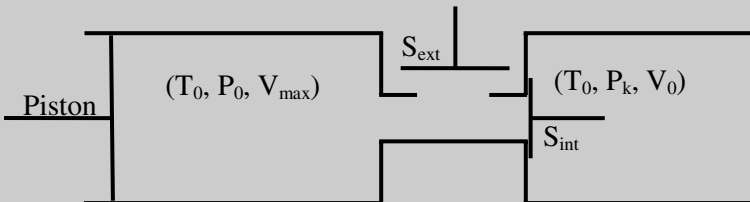


Figure 6

On désire analyser la mise en pression du corps de pompe.

1. Déterminer la quantité de matière n_{k-1} présente dans le corps de la pompe quand la soupape interne est encore fermée, c'est-à-dire au début de la séquence. On donnera le résultat en fonction de P_{k-1} , R , T_0 et V_0 le volume du corps de la pompe.

2. Déterminer la quantité de matière n_0 présente dans le piston juste avant de fermer la soupape externe et d'ouvrir la soupape interne.

3. En déduire la quantité d'air n_k dans le corps de la pompe à la fin de la séquence (figure 6).

4. Montrer que la pression obéit à une relation de récurrence de la forme :

$$P_k = \alpha \cdot P_{k-1} + \beta$$

On déterminera α et β en fonction de P_0 , V_0 , V_{\min} et V_{\max} .

5. Exprimer la pression limite P_∞ que l'air peut atteindre dans le corps de pompe.

6. En déduire la valeur du rapport $\frac{V_{\max}}{V_{\min}}$ pour obtenir $P_\infty = 15$ bars.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'utilisation de la loi des gaz parfaits ;
- la conservation de la matière au cours des différents échanges pour un système fermé non siège de réaction chimique.

Avant de commencer, il faut bien analyser les différents schémas donnés par l'énoncé et ne pas hésiter à en refaire, pour bien visualiser les étapes de la mise en pression.



1.

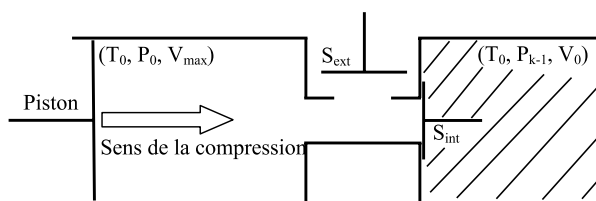


Figure 7

On a un gaz parfait dans le corps de pompe donc :

$$n_{k-1} = \frac{P_{k-1} V_0}{RT_0}$$

2. De même dans le piston avant de fermer la soupape externe :

$$n_0 = \frac{P_0 V_{\max}}{RT_0}$$

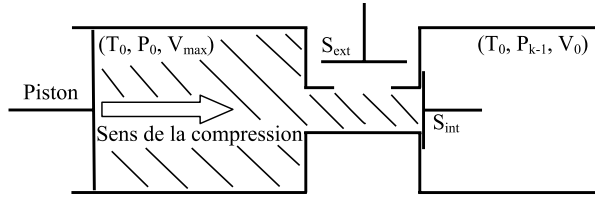


Figure 8

3. Si on étudie la quantité de matière n_k dans le corps de la pompe à la fin de la séquence, on a :

$$n_k = n_{k-1} + n_0 + n'$$

- n_{k-1} quantité d'air présente initialement (après le $(k - 1)$ -ième coup de piston) dans le corps de pompe ;
- n_0 quantité d'air présente initialement dans le piston ;
- n' quantité d'air restante dans V_{\min} (volume entre le piston et le corps de pompe) et qui s'échappe vers l'extérieur quand on ouvre S_{ext} en fin de séquence.

D'après la loi des gaz parfaits : $n_k = \frac{P_k V_0}{RT_0}$ et $n' = \frac{P_k V_{\min}}{RT_0}$.

D'où :

$$\left(n_k = \frac{P_k V_0}{RT_0} = \frac{P_{k-1} V_0}{RT_0} + \frac{P_0 V_{\max}}{RT_0} - \frac{P_k V_{\min}}{RT_0} \right) \quad (1)$$



Ne pas oublier le « volume mort » entre le corps de pompe et le piston.



4. Utilisons le résultat de la question précédente :

$$(1) \iff (P_k (V_0 + V_{\min}) = P_{k-1} V_0 + P_0 V_{\max})$$

$$P_k = \frac{V_0}{V_0 + V_{\min}} P_{k-1} + \frac{V_{\max}}{V_0 + V_{\min}} P_0$$

En identifiant, il vient :

$$\alpha = \frac{V_0}{V_0 + V_{\min}} ; \beta = \frac{V_{\max}}{V_0 + V_{\min}}$$

5. Quand $k \rightarrow +\infty$, la pression tend vers une valeur limite telle que : $P_k \simeq P_{k-1} \simeq P_\infty$. Ainsi, on a :

$$(P_\infty \simeq \alpha P_\infty + \beta P_0) \iff (P_\infty (1 - \alpha) = \beta P_0)$$

$$\iff \left(P_\infty \frac{V_{\min}}{V_0 + V_{\min}} = \frac{V_{\max}}{V_0 + V_{\min}} P_0 \right) \iff \left(P_\infty = \frac{V_{\max}}{V_{\min}} P_0 \right)$$

$$6. \frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{P_\infty}{P_0}$$

$$\frac{V_{\max}}{V_{\min}} = \frac{15 \cdot 10^5}{1 \cdot 10^5} = 15$$

Exercice 8.3. Coefficients thermoélastiques*

Soit une mole de gaz suivant l'équation d'état de Clausius :

$$\left(P + \frac{a}{TV^2}\right)(V - b) = RT$$

1. Que devient cette équation pour n moles de gaz ? Proposer une interprétation physique de b et de $\frac{a}{TV^2}$.
2. Exprimer le coefficient de dilatation isobare d'une mole de ce gaz en fonction de V , T , R , a et b .
3. Rappeler la définition du coefficient de compressibilité isotherme et justifier le signe.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le passage de l'équation d'état pour une mole à l'équation d'état pour n moles ;
- le principe du calcul différentiel pour exprimer le coefficient de dilatation isobare α .

Pour trouver l'équation d'état pour n moles, on repère les grandeurs extensives et on traduit, par exemple pour le volume que le volume pour une mole (le volume molaire) s'écrit : $V_m = \frac{V_m}{n}$.



1. Pour obtenir l'équation d'état pour n moles, on remplace V_m par $\frac{V}{n}$:

$$\left(P + \frac{a}{T\left(\frac{V}{n}\right)^2}\right)\left(\frac{V}{n} - b\right) = RT$$

$$\left(P + \frac{n^2a}{TV^2}\right)(V - nb) = nRT$$

b peut s'interpréter comme étant le covolume (qui traduit que les atomes ou molécules ne sont pas ponctuels, comme le suggère le modèle du gaz parfait, mais ont un volume propre). $\frac{a}{TV^2}$ est une pression moléculaire traduisant que dans un gaz réel, il existe des liaisons intermoléculaires (de type Van der Waals, voire liaisons hydrogènes) entre les atomes ou molécules constituant le gaz.

Par définition, le coefficient de dilatation isobare est $\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$. Cette expression peut s'écrire à partir de dérivées droites : **à pression constante**, $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$.

Point méthode : pour exprimer α , on prend le logarithme népérien de l'équation d'état et on différencie à pression constante.



2. Prenons le logarithme népérien de l'équation d'état :

$$\ln\left(P + \frac{a}{TV^2}\right) + \ln(V - b) = \ln(RT)$$

À pression constante, $\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT}$. Différencions à P constant :

$$\frac{d\left(P + \frac{a}{V^2}\right)}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)} + \frac{d(V - b)}{(V - b)} = \frac{d(RT)}{RT}$$

$$\frac{dP + d\left(\frac{a}{V^2}\right)}{\left(P + \frac{a}{V^2}\right)} + \frac{d(V)}{(V - b)} = \frac{Rd(T)}{RT}$$

$dP = 0$ car P est constant. On utilise $df = f'(x)dx$ (ici $x = V$)

$$d\left(\frac{a}{V^2}\right) = -\frac{2a}{V^3} dV$$

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \text{ donc } \left(P + \frac{a}{V^2}\right) = \frac{RT}{(V - b)}$$

$$\frac{-\frac{2a}{V^3} dV}{\frac{RT}{(V - b)}} + \frac{d(V)}{(V - b)} = \frac{d(T)}{T}$$

$$\left(\frac{-\frac{2a}{V^3}(V - b)}{RT} + \frac{1}{(V - b)}\right) dV = \frac{d(T)}{T}$$

$$\left(\frac{-\frac{2a}{V^3}(V - b)^2 + RT}{RT(V - b)}\right) dV = \frac{d(T)}{T}$$

$$\left(\frac{-2a(V - b)^2 + RTV^3}{V^3RT(V - b)}\right) dV = \frac{d(T)}{T}$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \frac{dV}{dT} = \frac{1}{V} \times \frac{1}{T} \times \frac{V^3RT(V - b)}{-2a(V - b)^2 + RTV^3}$$

$$\alpha = \frac{V^2R(V - b)}{-2a(V - b)^2 + RTV^3}$$

3. Par définition, le coefficient de compressibilité isotherme est $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$. Cette expression peut s'écrire à partir de dérivées droites : à température constante, $\chi_T = -\frac{1}{V} \frac{dV}{dP}$. Quand la pression augmente, $dP > 0$, le volume diminue, $dV < 0$: le signe « moins » dans la définition de χ_T permet d'avoir une grandeur positive.

Point méthode : pour exprimer χ_T , on prend le logarithme népérien de l'équation d'état et on différencie à température constante.

Exercice 8.4. Vapeur sèche. Vapeur saturante (d'après CCP 2008) *

Un récipient, de volume intérieur variable V , est constitué d'un cylindre muni d'un piston mobile. La température est maintenue constante égale à $T = 373$ K.

Hypothèse de travail et données :

- L'eau gaz (vapeur sèche) et l'eau vapeur (en équilibre avec le liquide) peuvent être considérées comme des gaz parfaits.
- Le volume de la phase liquide est négligé devant le volume de la phase vapeur.
- $P^*(T)$ est la pression de vapeur saturante du corps pur eau, à la température T et $P^*(373 \text{ K}) = 1,00 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.
- M est la masse molaire de l'eau : $M = 18,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,
- R est la constante du gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Le piston est immobilisé provisoirement dans une position initiale telle que le volume intérieur du cylindre est $V_i = 20,0$ L. Exprimer la masse maximale m_{\max} d'eau pure qui peut être injectée dans ce récipient, initialement vide, sans qu'apparaisse la phase liquide du corps pur eau. Faire l'application numérique.

On injecte maintenant une masse $m = 5,00$ g d'eau dans le récipient initialement vide.

2. À partir du volume V_i , faut-il procéder à une augmentation ou à une diminution du volume (à la température T) pour faire apparaître la première goutte de liquide (ou goutte de rosée) ?

3. Exprimer puis calculer le volume V_0 d'apparition de la phase liquide.

4. Le volume V est modifié jusqu'au volume final V_f , pour lequel la masse d'eau liquide m_ℓ et la masse d'eau vapeur m_v , en équilibre, sont égales. Exprimer puis calculer le volume final V_f en fonction du volume V_0 .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le phénomène de vaporisation dans le vide ;
- l'équilibre liquide-vapeur ;

- la courbe de saturation (l'énoncé mentionne la goutte de rosée) et les isothermes d'Andrews (changement d'état et température maintenue constante), obtenues dans le diagramme de Clapeyron.



1. Quand on injecte de l'eau dans le vide, l'eau se vaporise totalement tant que la pression dans le récipient est inférieure à la pression de vapeur saturante. La masse m_{\max} est obtenue lorsque la pression dans le récipient est égale à la pression de vapeur saturante : $P = P^*(373 \text{ K})$. Le système est alors constitué de gaz parfait sous la pression $P^*(373 \text{ K})$, à la température $T = 373 \text{ K}$. La quantité de matière vaut $n = \frac{m_{\max}}{M}$ et le volume est égal à $V_i = 20,0 \text{ L}$.

Les gaz sont parfaits donc $P^*(373 \text{ K})V_i = \frac{m_{\max}}{M} RT$.

$$m_{\max} = \frac{P^*(373 \text{ K})V_i M}{RT}$$

$$m_{\max} = \frac{1,00 \cdot 10^5 \times 20,0 \cdot 10^{-3} \times 18,0 \cdot 10^{-3}}{8,31 \times 373} = 0,0116 \text{ kg} = 11,6 \text{ g}$$



La pression doit s'exprimer en P_a , le volume en m^{-3} , la masse molaire en $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, la température en Kelvin.



2. $m < m_{\max}$ donc dans le récipient, on a de la vapeur sèche. Pour faire apparaître la première goutte de liquide, il faut diminuer le volume.

Une diminution du volume permet d'atteindre le domaine liquide, comme le montre le diagramme de Clapeyron ci-dessous, dans lequel figurent la courbe de saturation et l'isotherme d'Andrews associée à la température $T = 373 \text{ K}$:

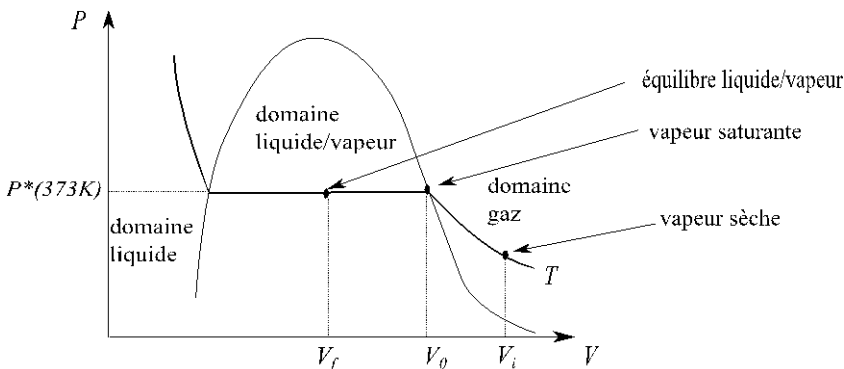


Figure 9



3. Lorsque la première goutte de liquide apparaît, le système est alors constitué de gaz parfait (le liquide est présent en quantité négligeable) sous la pression $P^*(373 \text{ K})$, à la température $T = 373 \text{ K}$. La quantité de matière vaut $n = \frac{m}{M}$ et le volume est égal à V_0 . En appliquant l'équation d'état :

$P^*(373 \text{ K})V_0 = \frac{m}{M} RT$, on trouve :

$$V_0 = \frac{m}{P^*(373 \text{ K})M} RT$$

$$V_0 = \frac{5,00 \cdot 10^{-3}}{1,00 \cdot 10^5 \times 18,0 \cdot 10^{-3}} \times 8,31 \times 373 = 8,61 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-3}$$

$$V_0 = 8,61 \text{ L}$$

4. Dans l'état final, le système est constitué de liquide et de vapeur.

Le volume est un paramètre d'état extensif car il dépend de la quantité de matière. Pour un mélange non idéal, le volume n'est pas additif (1 L d'eau et 1 L de méthanol ne donnent pas un mélange de 2 L !). On suppose donc ici le mélange idéal, par conséquent le volume est un paramètre d'état additif.



Le volume est un paramètre d'état additif, nous pouvons écrire :

$V_f = V_\ell + V_v$, où V_ℓ et V_v sont les volumes du liquide et de la vapeur. D'après les hypothèses de l'énoncé, le volume de la phase liquide est négligé devant le volume de la phase vapeur ($V_\ell \ll V_v$), donc $V_f = V_v = m_v v_v$, où v_v est le volume massique de la vapeur.

La masse est aussi un paramètre d'état additif : $m = m_\ell + m_v$.

D'après l'énoncé, $m_\ell = m_v$ donc $m_v = \frac{m}{2}$ et $V_f = \frac{m}{2} v_v$.

Il nous reste à exprimer v_v . Pour cela, plaçons-nous dans l'état où le volume vaut V_0 . Le système est alors constitué de vapeur en équilibre avec une goutte de liquide (la masse de liquide est alors négligeable devant celle de vapeur, cette dernière est donc égale à m), nous pouvons écrire : $V_0 = m v_v$.

Ainsi, $V_f = \frac{V_0}{2} = 4,31 \text{ L}$.

Exercice 8.5. Changements d'état de l'eau (d'après Agro-Véto 2004) *

On s'intéresse ici à quelques aspects de l'étude des changements d'état de l'eau, on donne ci-dessous, le diagramme d'état de l'eau en coordonnées (T, P) .

1. Identifier les trois domaines numérotés (1), (2) et (3) sur la figure 10.

2. Nommer les points C et T et décrire ce à quoi ils correspondent.

Un corps pur en équilibre sous deux phases (a) et (b), à la température T , est soumis à une pression P_{eq} qui dépend de T et de la nature du corps pur.

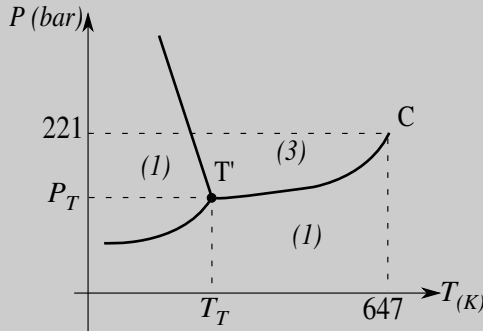


Figure 10

3. Montrer que, si l'on fixe la température, alors la pression est fixée pour l'équilibre entre les deux phases. Rappeler ensuite la « relation de Clapeyron » reliant $\frac{dP_{\text{eq}}}{dT}$ sur la courbe d'équilibre en fonction de la température T , de l'enthalpie massique de changement d'état $L_{a \rightarrow b}$ et des volumes massiques v_a et v_b du corps pur sous les phases (a) et (b).

4. La pente de la courbe d'équilibre entre les phases (1) et (3) indiquées sur la figure 10 est négative, alors que les deux autres sont positives. Quelle conclusion en tire-t-on ? Citez une expérience mettant en évidence cette propriété.

5. On s'intéresse à l'équilibre entre les phases (2) et (3) indiquées sur la figure 10. Représenter ces domaines dans le diagramme de Clapeyron (v, P), où v est le volume massique et P est la pression. Un troisième domaine apparaît, quel est-il ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la lecture du diagramme d'état ;
- la relation de Clapeyron.



1. Sur la figure 10 du diagramme (T, P) du corps pur : (1) correspond au domaine de H_2O solide, (2) correspond au domaine de H_2O gaz, (3) correspond au domaine de H_2O liquide.

Le terme gaz est employé pour un état gaz ou « vapeur sèche » et le terme vapeur est employé pour le gaz en équilibre avec le liquide.



2. Le point C est le point critique, il s'agit du point au-delà duquel le changement d'état liquide-vapeur n'est plus observable (fluide supercritique). Le point T' est le point triple, en ce point on a coexistence des trois états de la matière du corps pur (la pression P_T et la température T_T sont des constantes thermodynamiques ne dépendant que du corps pur).

3. La variance d'un système constitué d'un corps pur en équilibre entre deux phases est de 1 : si la température est fixée, la pression l'est aussi. Il y a donc une relation entre T et P (telle que $P_{\text{eq}} = f(T)$). La relation de Clapeyron est :

$$\frac{dP_{\text{eq}}}{dT} = \frac{L_{a \rightarrow b}}{T(v_b - v_a)}$$

Cette relation permet de connaître la pente de la courbe $P_{\text{eq}} = f(T)$.

4. La pente de la courbe d'équilibre de fusion entre les phases (1) et (3) est négative, or dans un diagramme (T, P), la pente de la courbe est donnée par $\frac{dP}{dT}$. D'après la relation de Clapeyron :

$$\frac{dP_{\text{eq}}}{dT} = \frac{L_{\text{fusion}}}{T(v_{\text{liquide}} - v_{\text{solide}})}$$

$$\left(\left(\frac{dP_{\text{eq}}}{dT} \right)_{\text{fusion}} < 0 \right) \iff (v_{\text{liquide}} - v_{\text{solide}} < 0) \text{ car } L_{\text{fusion}} > 0$$

$$v_{\text{liquide}} < v_{\text{solide}}$$

Le volume massique de l'eau solide est donc supérieur au volume massique de l'eau liquide.

On observe ce phénomène notamment l'hiver avec l'éclatement de certaines conduites et gouttières d'eau à cause du gel, lorsque l'on met une bouteille d'eau au congélateur ou simplement avec les glaçons qui flottent dans un verre d'eau ($v_{\text{eau liquide}} < v_{\text{glaçon}} \iff \rho_{\text{glaçon}} < \rho_{\text{eau, liq}}$, en divisant l'inégalité par $\rho_{\text{eau, liq}}$, il vient : $d_{\text{glaçon}} < d_{\text{eau, liq}} = 1$).

5. Le diagramme de Clapeyron lors de l'équilibre liquide-vapeur fait intervenir la courbe de saturation, qui permet de faire apparaître différents domaines :

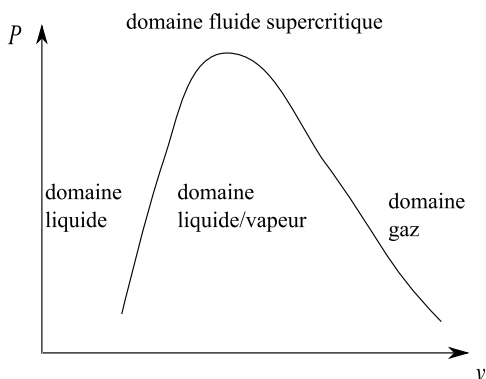


Figure 11

Le troisième domaine qui apparaît correspond à la zone d'équilibre liquide-vapeur.

Exercice 8.6. Isothermes d'Andrews (d'après Centrale 2008) *

Le diagramme (figure 12) est le diagramme d'état de l'eau en représentation de Clapeyron (pression, volume massique).

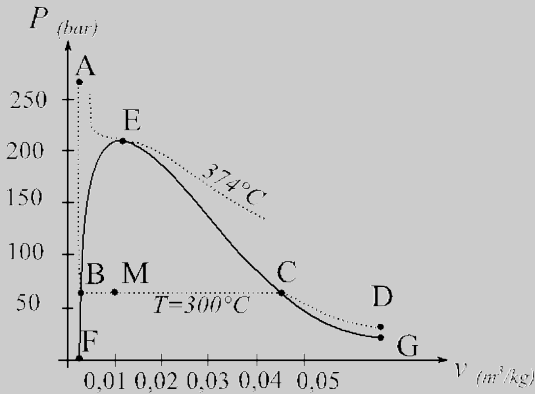


Figure 12

1. Est-il possible d'obtenir de l'eau liquide à une température supérieure à 100 °C ? Si oui, comment procéder ?
2. Le long de l'isotherme $\theta = 300\text{ °C}$, entre les points figuratifs A et B, dans quel état physique se trouve l'eau ? Même question entre les points C et D, et finalement entre les points B et C. Identifier sur le diagramme les courbes de rosée et d'ébullition, ainsi que le point critique.
3. Considérons un système de masse $m_{\text{H}_2\text{O}}$ dont le point figuratif est le point M. Montrer qu'il est possible d'exprimer les fractions massiques d'eau sous forme liquide ($x_{\text{liq}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$) et sous forme vapeur ($x_{\text{vap}} = \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}}}{m_{\text{H}_2\text{O}}}$) en fonction des longueurs des segments BM, MC et BC. Pour un kilogramme d'eau dans un état dont le point figuratif est le point M, déterminer la masse et le volume de chacune des deux phases. Même question pour un système dont le point figuratif est le point B, puis le point C.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la lecture du diagramme de Clapeyron ;
- le théorème des moments ;
- l'étude des isothermes d'Andrew.



1. Il est possible d'obtenir de l'eau liquide à une température supérieure à 100 °C, en augmentant la pression, comme le montre la courbe de vaporisation dans le diagramme de phase de l'eau :

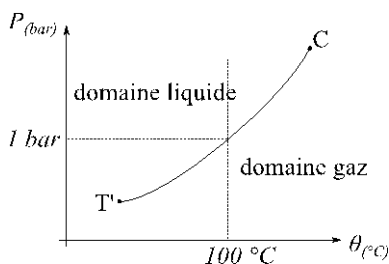


Figure 13

C'est le principe de la cocotte-minute en cuisine : la pression dans le récipient est supérieure à la pression atmosphérique ($P \sim 2$ bars), l'eau y est donc sous forme liquide à une température supérieure à $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ (aux alentours de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$) et on diminue ainsi le temps de cuisson.



2. Nous utilisons la figure 12 de l'exercice précédent pour répondre à cette question. Entre les points A et B , l'eau se trouve à l'état liquide. Entre les points C et D , l'eau se trouve sous forme de gaz. Entre les points B et C nous sommes dans le domaine diphasé, l'eau est en équilibre liquide-vapeur. La courbe d'ébullition caractérise l'apparition de la première bulle de vapeur, elle sépare le domaine {liquide} du domaine diphasé {liquide + vapeur}, il s'agit de la courbe FBE . C'est sur cette courbe qu'on lit les caractéristiques de la phase liquide.

La courbe de rosée caractérise la disparition de la dernière bulle de liquide, elle sépare le domaine diphasé {liquide + vapeur} du domaine {vapeur}, il s'agit donc de la courbe ECG . C'est sur cette courbe qu'on lit les caractéristiques de la phase vapeur.

L'ensemble des courbes d'ébullition et de rosée s'appelle la courbe de saturation. Le point critique correspond au sommet de la courbe de saturation dans un diagramme de Clapeyron : il s'agit du point E .

3. Le point M appartient au domaine diphasé, on peut donc appliquer le théorème de moments en ce point :

$$x_{\text{eq}} = \frac{\overline{MC}}{\overline{BC}} = \frac{v_C - v_M}{v_C - v_B}$$

$$x_{\text{vap}} = \frac{\overline{BM}}{\overline{BC}} = \frac{v_M - v_B}{v_C - v_B}$$

Par lecture graphique du diagramme, on trouve :

$$v_B = 0,002\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} ; v_M = 0,01\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} ; v_C = 0,045\text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$$

De plus, on a une masse totale d'eau $m_{\text{H}_2\text{O}} = 1\text{ kg}$. D'où :

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = x_{\text{liq}} \times m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} = x_{\text{vap}} \times m_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \frac{0,045 - 0,01}{0,045 - 0,002} \times 1 = 0,81\text{ kg}$$

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = \frac{0,001 - 0,002}{0,045 - 0,002} \times 1 = 0,19 \text{ kg}$$

On vérifie au passage que l'on a bien $m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} + m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} = m_{\text{H}_2\text{O}}$ et que les masses trouvées correspondent à la situation du diagramme : le point M est plus proche de B que de C , donc on doit avoir plus d'eau liquide que d'eau vapeur.



Le volume massique de la phase liquide à $\theta = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ est donné par l'intersection du palier de changement d'état avec la courbe d'ébullition.

$$V_{\text{liq}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} \times v_B$$

Avec le même raisonnement pour la phase vapeur, on obtient :

$$V_{\text{vap}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \times v_C$$

$$V_{\text{liq}} = 0,81 \times 0,002 = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 1,6 \text{ L}$$

$$V_{\text{vap}} = 0,19 \times 0,045 = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 8,6 \text{ L}$$

Au point B , on n'a de l'eau qu'à l'état liquide donc :

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} = 1 \text{ kg}$$

$$V_{\text{liq}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{liq}} \times v_B = 2 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 = 2 \text{ L}$$

Au point C , on n'a de l'eau qu'à l'état vapeur donc :

$$m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} = 1 \text{ kg}$$

$$V_{\text{vap}} = m_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{vap}} \times v_C = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 45 \text{ L}$$

Exercice 8.7. Résistance thermique (d'après agro véto 2007) *

On considère un corps homogène de section droite S , de longueur L et de conductivité thermique λ .

1. Exprimer la résistance thermique R_{th} du matériau en fonction de S , L et λ . Préciser l'unité de la résistance thermique.

Dans toute la suite de l'exercice, on se place en régime permanent.

2. Les extrémités du corps sont à des températures différentes, notées T_0 et T_1 . En utilisant une analogie avec l'électrocinétique, rappeler la relation entre $T_0 - T_1$, R_{th} et la puissance thermique P_{th} .

3. On associe deux corps de résistance thermique R_{th1} et R_{th2} selon la figure 14.

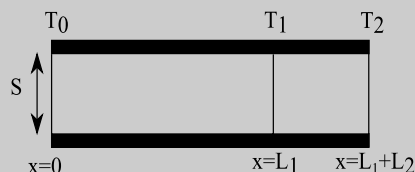


Figure 14

Les parties grisées sont des isolants thermiques. Le premier corps est compris entre $x = 0$ et $x = L_1$ et le second entre $x = L_1$ et $x = L_1 + L_2$. On note T_0 , T_1 et T_2 les températures en $x = 0$, $x = L_1$ et $x = L_1 + L_2$.

Donner l'expression de la résistance thermique R_{th} de l'ensemble en fonction de R_{th1} et R_{th2} .

4. Donner l'expression de la température T_1 en fonction de T_0 , T_2 , R_{th1} et R_{th2} .

5. Les deux corps sont maintenant associés selon le schéma de la figure 15.

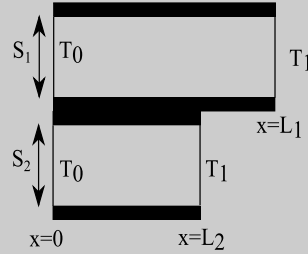


Figure 15

On note T_0 la température sur les surfaces d'entrée pour $x = 0$ et T_1 la température sur les faces de sortie. Donner l'expression de la résistance thermique R_{th} (définie par la relation $T_0 - T_1 = R_{th} P_{th}$, où P_{th} est la puissance thermique traversant l'ensemble des surfaces S_1 et S_2 en $x = 0$) de l'ensemble en fonction de R_{th1} et R_{th2} . Faire une analogie avec l'électrocinétique.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'analogie entre le transfert thermique et l'électrocinétique ;
- la résistance thermique dans le cas d'association série ou parallèle.



1. La résistance thermique d'un matériau, s'exprimant en $K \cdot W^{-1}$, a pour expression :

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

2. Une analogie entre électrocinétique et conductivité thermique en régime permanent est résumée dans le tableau ci-après.

Électrocinétique	Conductivité thermique
Tension $U = V_0 - V_1$ (Volt)	Différence de températures $T_0 - T_1$ (Kelvin)
Potentiel électrique V (Volt)	Température T (Kelvin)
Intensité $I = \frac{dq}{dt}$ (A)	Puissance thermique $P_{th} = \frac{\delta Q}{dt}$ ($J \cdot s^{-1}$)
Résistance $R = \frac{U}{I}$ (Ω)	Résistance thermique $R_{th} = \frac{T_0 - T_1}{P_{th}}$ ($K \cdot W^{-1}$)

Une différence de potentiel entraîne un mouvement des électrons et donc une intensité. Une différence de température entraîne un transfert de chaleur par unité de temps. La chaleur est transférée vers l'endroit le plus froid : si $T_0 - T_1 > 0$, $P_{th} > 0$ et si $T_0 - T_1 < 0$, $P_{th} < 0$. Dans tous les cas, $R_{th} > 0$.



3. Le régime étant permanent et les parties grisées étant isolantes, la puissance thermique traversant le premier corps est égale à celle traversant le second. En utilisant l'expression trouvée précédemment, la résistance thermique de l'ensemble s'écrit : $R_{th} = \frac{T_0 - T_2}{P_{th}}$, celle du premier corps :

$$R_{th1} = \frac{T_0 - T_1}{P_{th}} \text{ et celle du second : } R_{th2} = \frac{T_1 - T_2}{P_{th}}.$$

Nous obtenons ainsi : $R_{th} = R_{th1} + R_{th2}$.

Par analogie avec l'électrocinétique, nous pouvons affirmer que les corps sont associés en série car ils sont traversés par la même puissance thermique.



4. Exprimons de deux façons la puissance thermique :

$$P_{th} = R_{th1}(T_0 - T_1) = R_{th2}(T_1 - T_2)$$

On en déduit l'expression de T_1 :

$$(R_{th1} + R_{th2})T_1 = R_{th1}T_0 + R_{th2}T_2$$

$$T_1 = \frac{R_{th1}T_0 + R_{th2}T_2}{(R_{th1} + R_{th2})}$$

5. Exprimons les résistances thermiques des deux corps : $R_{th1} = \frac{T_0 - T_1}{P_{th}}$

$$\text{et } R_{th2} = \frac{T_0 - T_1}{P_{th2}}.$$

La puissance thermique (chaleur par unité de temps) sur les deux surfaces est la somme des deux autres : $P_{th} = P_{th1} + P_{th2} = \frac{T_0 - T_1}{R_{th1}} + \frac{T_0 - T_1}{R_{th2}}$.

Or d'après l'énoncé, $R_{th} = \frac{T_0 - T_1}{P_{th}}$. On obtient ainsi :

$$\frac{1}{R_{th}} = \frac{1}{R_{th1}} + \frac{1}{R_{th2}}$$

Par analogie avec l'électrocinétique, on peut dire que les deux corps sont associés en parallèle, car ils sont soumis à la même différence de température.

Bilan énergétique.

Premier principe

Exercice 9.1. (d'après concours communs polytechniques 2008) **

On considère un dispositif expérimental constitué d'un cylindre vertical ouvert dans l'atmosphère (la pression atmosphérique sera supposée constante), aux parois indéformables, de section S , dans lequel deux pistons de masse et d'épaisseur négligeables peuvent se déplacer librement. Ces deux pistons, notés π_0 et π_1 , définissent deux compartiments étanches dans le cylindre. Le piston π_0 est le piston inférieur (figure 1). On utilisera le symbole 0 pour repérer les grandeurs relatives au compartiment inférieur et le symbole 1 pour repérer les grandeurs relatives au compartiment supérieur. On appellera longueur du compartiment 0 la distance qui sépare le fond du cylindre du piston π_0 , et longueur du compartiment 1 la distance qui sépare les deux pistons.

On supposera dans toute la suite que les frottements lors du déplacement des pistons sont totalement négligeables du point de vue énergétique.

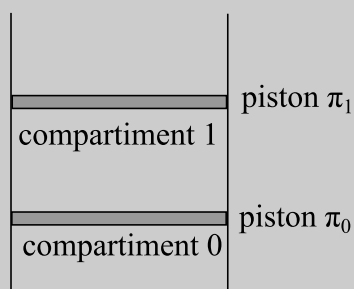


Figure 1 dispositif expérimental

Par ailleurs un système mécanique permet de bloquer ou de débloquer le mouvement de chacun des pistons sans modifier la géométrie du système. Le compartiment inférieur contient du dioxygène assimilé à un gaz parfait. Le compartiment supérieur contient du diazote également assimilé à un gaz parfait. Les parois du cylindre et le piston sont perméables à la chaleur. Le piston π_0 est calorifugé.

Données : section du cylindre : $S = 1 \text{ cm}^2$; accélération de la pesanteur : $g = 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$; pression atmosphérique : $P_{\text{atm}} = 10^5 \text{ Pa}$; rapport des capacités thermiques pour un gaz parfait le : $\gamma = 1,4$; constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On bloque le piston π_0 . Le piston π_1 peut se déplacer librement. Le dispositif expérimental est alors dans l'état d'équilibre noté *A*.

Le dioxygène contenu dans le compartiment 0 est caractérisé par une pression $P_0^A = 10^5 \text{ Pa}$ et une température $T_0^A = 300 \text{ K}$. La longueur du compartiment 0 est alors $d_0^A = 0,2 \text{ cm}$.

Le diazote contenu dans le compartiment 1 est caractérisé par une pression $P_1^A = 10^5 P_a$ et une température $T_1^A = 300 \text{ K}$. La longueur du compartiment 1 est alors $d_1^A = 0,15 \text{ cm}$.

On place le cylindre au contact d'une source (thermostat) à la température $T_S = 600 \text{ K}$. Chacun des sous-systèmes, constitué par chacun des gaz (repéré comme les compartiments par 0 et 1), atteint un nouvel état d'équilibre (*B*).

On note T_0^B , P_0^B et d_0^B respectivement la température du dioxygène (gaz 0), la pression du dioxygène et la hauteur du compartiment 0 dans cet état d'équilibre. De la même façon T_1^B , P_1^B et d_1^B représentent la température du diazote (gaz 1), la pression du diazote et la hauteur du compartiment 1 dans son nouvel état d'équilibre.

1. Calculer la quantité de matière n_0 de dioxygène contenue dans le compartiment 0 et la quantité de matière n_1 de diazote contenue dans le compartiment 1.
2. Caractériser la transformation subie par le dioxygène. En déduire T_0^B , P_0^B et d_0^B .
3. Caractériser la transformation subie par le diazote. En déduire T_1^B , P_1^B et d_1^B .
4. Calculer la quantité d'énergie reçue par transfert mécanique (travail) par le dioxygène ($(W_{A \rightarrow B}^0)$, et par le diazote ($(W_{A \rightarrow B}^1)$) au cours de la transformation.
5. Calculer la quantité d'énergie reçue par transfert thermique (chaleur) par le dioxygène ($(Q_{A \rightarrow B}^0)$, et par le diazote ($(Q_{A \rightarrow B}^1)$) au cours de la transformation.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- premier principe de la thermodynamique ;
- nature d'une transformation (isochore, monobare, isotherme...);
- lois de Joule pour un gaz parfait.



1. Le piston π_0 est bloqué. Les compartiments 0 et 1 sont des systèmes fermés. D'après la loi des gaz parfaits :

$$n_0 = \frac{P_0 V_0}{RT_0} = \frac{P_0^A V_0^A}{RT_0^A} = \frac{P_0^B V_0^B}{RT_0^B}$$

$$n_1 = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P_1^A V_1^A}{RT_1^A} = \frac{P_1^B V_1^B}{RT_1^B}$$

Dans l'état A, le compartiment 0 a pour volume : $V_0^A = d_0^A \times S$ ($= V_0^B$ le piston π_0 étant bloqué, le volume du compartiment 0 reste constant autour de la transformation).

Dans l'état A, le compartiment 1 a pour volume : $V_1^A = d_1^A \times S$.

En remplaçant dans les relations précédentes, il vient :

$$n_0 = \frac{P_0^A d_0^A S}{RT_0^A} = \frac{10^5 \times 0,2 \times 10^{-2}}{8,31 \times 300} = 8,02 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

$$n_1 = \frac{P_1^A d_1^A S}{RT_1^A} = \frac{10^5 \times 0,15 \times 10^{-2}}{8,31 \times 300} = 6,01 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

2. Pour O_2 , dans le compartiment 0, le volume est constant, la transformation est isochore.

$$(V_0^A = V_0^B) \Leftrightarrow (d_0^A \times S = d_0^B \times S) \Leftrightarrow (d_0^A = d_0^B)$$

Le système est en contact d'un thermostat à la température T_S et les parois du cylindre permettant les échanges thermiques, à l'équilibre en B on a : $T_0^B = T_S = 600 \text{ K}$.

Ainsi d'après la loi des gaz parfaits :

$$\left(\frac{P_0^A V_0^A}{RT_0^A} = \frac{P_0^B V_0^B}{RT_0^B} \right) \Leftrightarrow \left(P_0^B = P_0^A \frac{T_0^B}{T_0^A} \right)$$

$$P_0^B = 10^5 \times \frac{600}{300} = 2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

3. Pour N_2 , dans le compartiment 1, le piston π_1 est libre de se mouvoir et la pression extérieure est égale à la pression atmosphérique donc $P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} = \text{cste}$. La transformation est monobare. Quand on traduit l'équilibre mécanique dans l'état A et dans l'état B, nous avons :

$$P_1^A = P_1^B = 10^5 \text{ Pa}$$

Le système est en contact d'un thermostat à la température T_S et les parois du cylindre et du piston₁ permettant les échanges thermiques, à l'équilibre en B, on a : $T_1^B = T_S = 600 \text{ K}$

Enfin d'après la loi des gaz parfaits :

$$\left(\frac{P_1^A V_1^A}{RT_1^A} = \frac{P_1^B V_1^B}{RT_1^B} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{P_1^A d_1^A S}{RT_1^A} = \frac{P_1^B d_1^B S}{RT_1^B} \right)$$

$$d_1^B = d_1^A \frac{T_1^B}{T_1^A} = 0,15 \times \frac{600}{300} = 0,30 \text{ m}$$

Point méthode 1 : pour exprimer le travail lors d'une transformation : si la transformation est irréversible, on part de $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$, on regarde comment varie P_{ext} (nature de la transformation, par exemple monobare, P_{ext} est constante) puis on intègre. Si la transformation est réversible, le travail élémentaire s'écrit : $\delta W = -P dV$, on utilise l'équation d'état pour trouver l'expression de P , on intègre en ne faisant sortir de l'intégrale que les grandeurs constantes (nature de la transformation : par exemple, isotherme, T est constante et pourra sortir de l'intégrale).



4. Expression du travail lors de la transformation $A \rightarrow B$:

$$W_{A \rightarrow B} = - \int_A^B P_{\text{ext}} dV$$

Pour O_2 dans le compartiment π_0 la transformation est isochore donc $V_0 = \text{cste} \Leftrightarrow dV_0 = 0$. Ainsi : $W_{A \rightarrow B}^0 = 0 \text{ J}$.

Pour N_2 , dans le compartiment π_1 , la transformation est monobare donc :

$$P_{\text{ext}} = P_{\text{atm}} = \text{cste}$$

$$W_{A \rightarrow B}^1 = - \int_A^B P_{\text{atm}} dV_1 = -P_{\text{atm}} \int_A^B dV_1$$

$$W_{A \rightarrow B}^1 = -P_{\text{atm}} (V_1^B - V_1^A)$$

$$W_{A \rightarrow B}^1 = -P_{\text{atm}} \times S(d_1^B - d_1^A)$$

$$W_{A \rightarrow B}^1 = -10^5 \times 10^{-2} \times (0,30 - 0,15) = -150 \text{ J}$$

Point méthode 2 : pour une transformation d'un état A à un état B d'un système fermé, le premier principe de la thermodynamique, appliqué au fluide, contenu dans le système fermé, nous donne : $\Delta U_{A \rightarrow B} = W_{A \rightarrow B} + Q_{A \rightarrow B}$.

L'expression de la chaleur reçue par un système au cours de la transformation s'en déduit : $Q_{A \rightarrow B} = \Delta U_{A \rightarrow B} - W_{A \rightarrow B}$.



5. Pour O_2 , dans le compartiment π_0 , d'après le premier principe de la thermodynamique, on a :

$$\Delta U_{A \rightarrow B}^0 = W_{A \rightarrow B}^0 + Q_{A \rightarrow B}^0 = Q_{A \rightarrow B}^0$$

Le dioxygène étant considéré comme un gaz parfait, d'après la 1^{re} loi de Joule, il vient que $dU = C_V dT$, ainsi :

$$\Delta U_{A \rightarrow B}^0 = C_V (T_0^B - T_0^A) = \frac{n_0 R}{\gamma - 1} (T_0^B - T_0^A)$$

$$\text{Ainsi : } \Delta U_{A \rightarrow B}^0 = Q_{A \rightarrow B}^0 = \frac{n_0 R T_0^B - n_0 R T_0^A}{\gamma - 1} = \frac{P_0^B V_0^B - P_0^A V_0^A}{\gamma - 1}$$

La transformation dans le compartiment π_0 étant isochore, on a :

$$Q_{A \rightarrow B}^0 = V_0^A \frac{P_0^B - P_0^A}{\gamma - 1} = d_0^A \times S \times \frac{P_0^B - P_0^A}{\gamma - 1}$$

$$Q_{A \rightarrow B}^0 = 0,2 \times 10^{-2} \times \frac{2 \cdot 10^5 - 10^5}{1,4 - 1} = 500 \text{ J}$$

Pour N_2 , dans le compartiment π_1 , la transformation est monobare et la pression du système est la même dans l'état initial et dans l'état final ($P_1^A = P_1^B$), donc : $\Delta H_{A \rightarrow B}^1 = Q_{A \rightarrow B}^1$.

Point méthode 3 : pour une transformation monobare telle que $P_{\text{ini}} = P_{\text{fin}}$ ou isobare réversible, on peut écrire $\Delta H = 0$.

En effet, appliquons le premier principe : $\Delta U = W + Q$. Exprimons le travail.

Si la transformation est monobare, $\delta W = P_{\text{ext}} dV$, la pression extérieure est constante, donc en intégrant : $W = -P_{\text{ext}}(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$. L'état initial du système est caractérisé par ($P_{\text{ini}} = P_{\text{ext}} ; V_{\text{ini}} ; U_{\text{ini}} ; H_{\text{ini}} = U_{\text{ini}} + P_{\text{ini}} V_{\text{ini}}$), on traduit l'équilibre mécanique du système et l'état final est :

$$(P_{\text{fin}} = P_{\text{ext}} ; V_{\text{fin}} ; U_{\text{fin}} ; H_{\text{fin}} = U_{\text{fin}} + P_{\text{fin}} V_{\text{fin}})$$

$$W = -P_{\text{ext}}(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}}) = -P_{\text{fin}} V_{\text{fin}} + P_{\text{ini}} V_{\text{ini}}.$$

Si la transformation est isobare réversible, $\delta W = -P dV$, la pression est constante, donc quand on intègre : $W = -P(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$. La pression P est égale à la pression initiale et à la pression finale donc le travail peut s'écrire comme précédemment : $W = -P_{\text{fin}} V_{\text{fin}} + P_{\text{ini}} V_{\text{ini}}$.

Le premier principe devient : $U_{\text{fin}} - U_{\text{ini}} = -P_{\text{fin}} V_{\text{fin}} + P_{\text{ini}} V_{\text{ini}} + Q$.

On obtient donc : $(U_{\text{fin}} + P_{\text{fin}} V_{\text{fin}}) - (U_{\text{ini}} + P_{\text{ini}} V_{\text{ini}}) = Q$, c'est-à-dire $\Delta H = Q$.



Par ailleurs, le diazote est considéré comme un gaz parfait. D'après la 2^e loi de Joule, il vient que $dH = C_P dT$, ainsi :

$$\Delta H_{A \rightarrow B}^1 = C_P(T_1^B - T_1^A) = \frac{n_1 R \gamma}{\gamma - 1} (T_1^B - T_1^A)$$

$$\text{Ainsi : } Q_{A \rightarrow B}^1 = \frac{\gamma}{\gamma - 1} (P_1^B d_1^B S - P_1^A d_1^A S) = \frac{\gamma}{\gamma - 1} P_1^A S (d_1^B - d_1^A)$$

$$Q_{A \rightarrow B}^1 = \frac{1,4}{1,4 - 1} \times 10^5 \times 10^{-2} \times (0,30 - 0,15) = 525 \text{ J}$$

Exercice 9.2. Masse, piston et gaz parfait (d'après ENSTIM 2009) **

On imagine un cylindre aux parois diathermanes (perméables à la chaleur), fermé par un piston. Le piston, de masse négligeable, peut glisser sans frottement entre 2 cales A et B , sa section est S . Dans l'état initial, le piston est en A , le cylindre renferme un volume V_A d'air supposé gaz parfait, de coefficient γ , à la température de l'extérieur : T_0 , pression P_0 , (gaz dans l'état 0 : P_0, V_A, T_0).

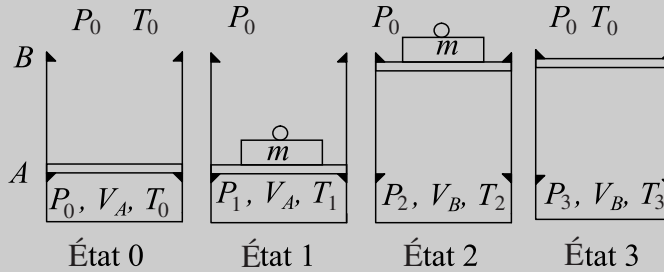


Figure 2

On place une masse m sur le piston et on chauffe très doucement le gaz par un moyen approprié, non représenté sur le schéma, jusqu'à ce que le piston décolle juste de la cale A (gaz dans l'état 1 : P_1, V_A, T_1). Puis, on maintient le chauffage jusqu'à ce que le piston arrive juste en B (gaz dans l'état 2 : P_2, V_B, T_2), le chauffage est alors arrêté. On ôte m et on laisse refroidir l'ensemble jusqu'à ce que le piston décolle juste de B (gaz dans l'état 3 : P_3, V_B, T_3). On laisse toujours refroidir jusqu'à la température T_0 , alors le piston revient en A (gaz dans l'état 0), le cycle est terminé.

Données numériques : $V_B = 1 \text{ L}$; $V_A = 330 \text{ mL}$; $T_0 = 300 \text{ K}$; $P_0 = 1 \text{ bar}$;
 $m = 10 \text{ kg}$; $S = 100 \text{ cm}^2$; $g = 10 \text{ N}\cdot\text{kg}^{-1}$; $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = 1,4$;

$$R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

Les capacités thermiques du gaz seront supposées indépendantes de la température.

Les différentes transformations seront supposées réversibles.

1. Exprimer les capacités thermiques à pression et à volume constants C_p et C_v du gaz en fonction de n (quantité de matière de gaz enfermé), R , γ , puis en fonction de P_0, V_A, T_0, γ .
2. Quelle est la nature de la transformation de 0 à 1 subie par le gaz ?
3. Exprimer la pression P_1 et la température T_1 en fonction de P_0, T_0, m, g, S . Faire l'application numérique.
4. Exprimer la quantité de chaleur (transfert thermique) Q_0^1 reçue par le gaz au cours de cette transformation en fonction de C_v ou C_p, T_1, T_0 puis $P_0, T_1, T_0, V_A, \gamma$. Faire l'application numérique.

5. Quelle est la nature de la transformation 1 à 2 subie par le gaz ?
6. Exprimer la température T_2 en fonction de T_1 , V_A , V_B . Faire l'application numérique.
7. Exprimer la quantité de chaleur (transfert thermique) Q_1^2 reçue par le gaz au cours de cette transformation en fonction de C_v ou C_p , T_1 , T_2 puis P_0 , T_0 , T_1 , T_2 , V_A , γ . Faire l'application numérique.
8. Exprimer le travail W_1^2 reçu par le gaz au cours de cette transformation en fonction de P_1 , V_B et V_A .
9. Quelles sont les natures des transformations 2 à 3 et 3 à 0 subies par le gaz ?
10. Exprimer les travaux W_2^3 et W_3^0 en fonction de P_0 , V_B et V_A .
11. Exprimer le travail W échangé par ce « moteur » avec l'extérieur, au cours du cycle, en fonction de m , g , V_A , V_B , S . Faire l'application numérique.
12. Tracer l'allure du diagramme de Clapeyron d'un cycle.
13. Retrouver, d'après le diagramme, le travail W calculé précédemment.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- nature d'une transformation (isochore, isobare, isotherme...);
- expressions du travail et de la chaleur reçus par un système au cours d'une transformation (voir **points méthode 1 et 2** de l'exercice 9.1.);
- allure de transformations dans le diagramme de Clapeyron.



1. D'après la relation de Mayer, $C_p - C_v = nR$. Or, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ donc :

$$C_p = \frac{nR\gamma}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_v = \frac{nR}{\gamma - 1}.$$

Appliquons l'équation d'état des gaz parfaits dans l'état 0 (P_0 , V_A , T_0) :

$$P_0 V_A = nRT_0.$$

$$\text{Ainsi : } C_p = \frac{P_0 V_A}{T_0} \frac{\gamma}{\gamma - 1} \quad \text{et} \quad C_v = \frac{P_0 V_A}{T_0} \frac{\gamma}{\gamma - 1}.$$

2. La transformation 0 à 1 subie par le gaz est isochore réversible.



La réaction n'est pas monobare : la pression extérieure n'est pas constante. Lorsque le piston est en contact avec les cales, la réaction de celles-ci joue dans la pression extérieure, puis lorsque le piston décolle, la réaction n'entre plus dans le bilan des forces s'exerçant sur le piston ; la pression extérieure est alors différente.



3. On traduit l'équilibre du piston dans l'état 1, $\sum \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{0}$, et on projette sur l'axe vertical : $P_1 S - mg - P_0 S = 0$. On obtient ainsi :

$$P_1 = P_0 + \frac{mg}{S} = 10^5 + \frac{10 \times 10}{100 \cdot 10^{-4}} = 1,1 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

Par ailleurs, $P_0 V_A = nRT_0$ et $P_1 V_A = nRT_1$, donc :

$$T_1 = T_0 \frac{P_1}{P_0} = T_0 \left(1 + \frac{mg}{SP_0} \right) = 300 \times \left(1 + \frac{10 \times 10}{100 \cdot 10^{-4} \times 10^5} \right)$$

$$T_1 = 330 \text{ K}$$

4. Appliquons le premier principe : $\Delta U = Q_0^1 + W$. La transformation est isochore donc $W = 0$. Le gaz est parfait, alors $dU = C_V dT$, ainsi $\Delta U = C_V(T_1 - T_0)$.

$$Q_0^1 = C_V(T_1 - T_0) = \frac{P_0 V_A}{T_0} \frac{1}{\gamma - 1} (T_1 - T_0)$$

$$Q_0^1 = \frac{10^5 \times 330 \cdot 10^{-6}}{300} \frac{1}{1,4 - 1} (330 - 300) = 8,2 \text{ J}$$

5. La transformation 1 à 2 est réversible donc à chaque instant, la pression du gaz vaut $P_1 = P_0 + \frac{mg}{S}$. La transformation est isobare réversible. On a donc $P_2 = P_1$.

6. Appliquons l'équation d'état des gaz parfaits à l'état 2 : $P_1 V_B = nRT_2$.

On a de plus $P_1 V_A = nRT_1$, donc $\frac{T_2}{T_1} = \frac{V_B}{V_A}$, donc $T_2 = T_1 \frac{V_B}{V_A}$

$$T_2 = 330 \times \frac{1}{0,33} = 1\,000 \text{ K.}$$

7. La transformation est isobare réversible donc $\Delta H = Q$ (voir le **point méthode 3** de l'exercice 9.1.)

Par ailleurs, le gaz est parfait donc $dH = C_P dT$ et ainsi

$$Q_1^2 = C_P(T_2 - T_1) = \frac{P_0 V_A}{T_0} \frac{\gamma}{\gamma - 1} (T_2 - T_1)$$

$$Q_1^2 = \frac{10^5 \times 330 \cdot 10^{-6}}{300} \frac{1,4}{1,4 - 1} (1\,000 - 330) = 260 \text{ J}$$

8. La transformation est réversible, $\delta W = -P dV$, et isobare, la pression du système vaut P_1 donc : $W_1^2 = -P_1(V_B - V_A)$.

9. La transformation 2 à 3 est isochore réversible. La transformation 3 à 0 est réversible et à chaque instant, la pression du système vaut P_1 donc la transformation 3 à 0 est isobare.

10. $W_2^3 = 0$ car la transformation est isochore. Par analogie avec la question 8 : $W_3^0 = -P_0(V_A - V_B)$.

11. Le travail sur tout le cycle est la somme des travaux des différentes transformations : $W = W_0^1 + W_1^2 + W_2^3 + W_3^0$.

$$\begin{aligned}
 W &= -P_1(V_B - V_A) - P_0(V_A - V_B) = (P_1 - P_0)(V_A - V_B) \\
 &= \frac{mg}{S}(V_A - V_B) \\
 W &= \frac{10 \times 10}{100 \cdot 10^{-4}}(0,330 - 1) \cdot 10^{-3} = -6,7 \text{ J}
 \end{aligned}$$

Le travail est négatif : le système cède du travail au milieu extérieur, c'est un moteur.

12. Le cycle est constitué de deux isochores et de deux isobares :

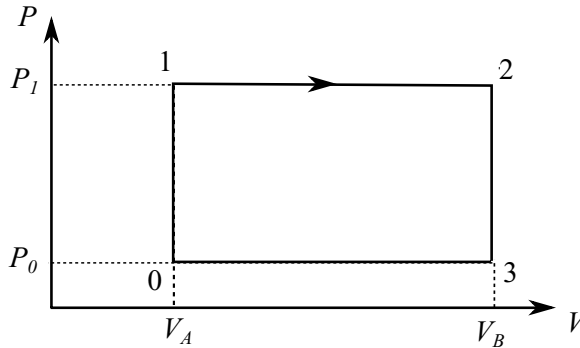


Figure 3

13. Le cycle est décrit dans le sens des aiguilles d'une montre, il est donc moteur. Le travail est l'opposé de l'aire du cycle :

$$W = -(P_1 - P_0)(V_B - V_A) = (P_1 - P_0)(V_A - V_B)$$

On retrouve bien la même expression que précédemment.

Exercice 9.3. Mélange gaz/solide

(d'après concours commun sup 2008) *

Le système étudié, constitué de n moles d'air assimilé à un gaz parfait et d'une masse m de cuivre solide, est contenu dans un cylindre schématisé sur la figure :

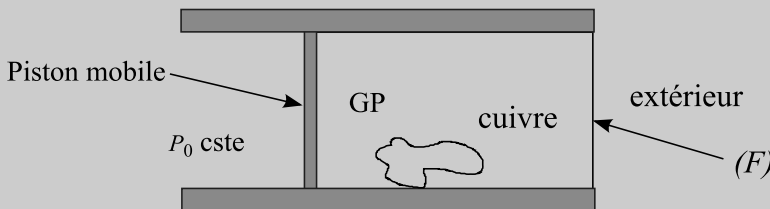


Figure 4

On précise que :

- le piston est mobile sans frottement, les autres parois sont fixes ;
- les éléments hachurés sont athermanes (c'est-à-dire imperméables aux transferts thermiques), tandis que la paroi (F) permet ces transferts.

Données :

- Gaz : coefficient de Laplace : $\gamma = \frac{7}{5}$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $n = 1 \text{ mol}$.
- Cuivre : capacité thermique massique : $c = 385 \text{ J}\cdot\text{kg}\cdot\text{K}^{-1}$; $m = 269 \text{ g}$.
- P_0 est constante, les valeurs de γ et de c sont ici indépendantes de la température.

1. Comment définit-on les capacités thermiques C_V et C_P d'un système thermodynamique ? Simplifier ces expressions dans le cas du gaz parfait et établir dans ce cas les expressions des capacités molaires $C_{V,m}$ et $C_{P,m}$ en fonction du coefficient γ et de la constante R des gaz parfaits.

2. La température extérieure étant restée très longtemps égale à T_0 , le fond (F) du cylindre est mis en contact avec une source (ou thermostat) à la température T_1 . On laisse le système atteindre l'équilibre. Le volume V occupé par le gaz subit une diminution relative de 5 % à partir de la valeur initiale V_0 . En déduire la température Celsius finale si $\theta_0 = 27^\circ\text{C}$.

3. En fonction des températures et des données, exprimer la variation d'enthalpie du système lors de la transformation décrite ci-dessus, sous la forme $\Delta H = C' \Delta T$. On exprimera C' en fonction de n , R , γ , m et c . Quelles propriétés essentielles de l'enthalpie utilise-t-on pour établir cette expression ?

4. En déduire l'expression du transfert thermique Q algébriquement reçu par le système à travers (F). Faire l'application numérique et interpréter son signe.

5. Exprimer et calculer la variation d'énergie interne ΔU du système. Interpréter la différence entre ΔU et ΔH dans le cadre du premier principe.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants, pour un mélange :

- l'expression de la variation d'enthalpie ;
- l'expression de la variation d'énergie interne.



1. C_V et C_P sont des dérivées partielles :

$$C_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \text{ et } C_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P.$$

Une autre façon de l'écrire :

À volume constant, $C_V = \frac{dU}{dT}$. C_V permet de connaître la variation d'énergie interne (dU) quand la température du système est modifiée (dT) à volume constant.

À pression constante, $C_P = \frac{dH}{dT}$. C_P permet de connaître la variation d'enthalpie (dH) quand la température du système est modifiée (dT) à pression constante.



Dans le cas du gaz parfait, d'après les deux lois de Joule, U et H ne dépendent que de la température et $C_V = \frac{dU}{dT}$ et $C_P = \frac{dH}{dT}$.

Par ailleurs, $H = U + PV = U + nRT$ donc $dH = dU + nR dT$

En utilisant les expressions de C_V et C_P , on obtient la relation de Mayer :

$$C_P - C_V = nR$$

Les capacités thermiques molaires sont donc reliées par l'expression :

$$C_{Pm} - C_{Vm} = R$$

Le rapport γ est défini par : $\gamma = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_{Pm}}{C_{Vm}}$. On en déduit $C_{Pm} = \gamma C_{Vm}$.

La relation de Mayer devient $(\gamma - 1)C_{Vm} = R$, ainsi $C_{Vm} = \frac{R}{\gamma - 1}$ et

$$C_{Pm} = \frac{R\gamma}{\gamma - 1}.$$

2. L'état initial du système est donné par (P_0, V_0, T_0) . Le gaz est parfait :

$$P_0 V_0 = nRT_0 \quad (1).$$

L'état final du système est donné par (P_0, V_1, T_1) . Le gaz est parfait :

$$P_0 V_1 = nRT_1 \quad (2).$$

Dans l'état initial, le système est en équilibre mécanique au niveau du piston mobile (la pression du système est égale à la pression extérieure P_0) et il est en équilibre thermique au niveau du fond (F) (la température du système est égale à la température extérieure T_0).

Dans l'état final, le système est en équilibre mécanique au niveau du piston mobile (la pression du système est égale à la pression extérieure P_0). Et il est en équilibre thermique au niveau du fond (F) (la température du système est égale à la température extérieure T_1).



Faisons le rapport membre à membre de (1) et de (2) : $\frac{V_1}{V_0} = \frac{T_1}{T_0}$. La température finale est donnée par :

$$T_1 = T_0 \frac{V_1}{V_0}$$

Le volume subit une diminution relative de 5 % donc $V_1 = 95 \% V_0 = 0,95V_0$.

$$T_1 = (27/273) \times 0,95 = 285 \text{ K}$$



Bien laisser la température en Kelvin.



La température finale est donc $\theta_1 = 12^\circ\text{C}$.

3. Le système est composé de gaz parfait et de cuivre. L'enthalpie est une fonction d'état additive donc $H = H_{\text{gaz}} + H_{\text{Cu}}$.

$$\Delta H = \Delta H_{\text{gaz}} + \Delta H_{\text{Cu}}$$

Le gaz est parfait, donc $dH_{\text{gaz}} = C_P dT = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} dT$ et $\Delta H_{\text{gaz}} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \Delta T$.

Le cuivre est une phase condensée, donc $dH_{\text{Cu}} = mc dT$ et $\Delta H_{\text{Cu}} = mc \Delta T$.

Ici, $\Delta T = T_1 - T_0$.



Nous en déduisons : $\Delta H = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc \right) \Delta T$. Nous trouvons bien l'expression de l'énoncé avec $C' = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc$.

4. Le système subit une transformation monobare (la pression extérieure est constante) et la pression initiale du système est égale à sa pression finale (P_0). Donc la chaleur reçue par le système est égale à la variation d'enthalpie : $Q = \Delta H$ (voir **point méthode 3** de l'exercice 9.1).

$$Q = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc \right) (T_1 - T_0)$$

Faisons l'application numérique :

$$Q = \left(\frac{1 \times 8,314 \times 7/5}{7/5 - 1} + 0,269 \times 385 \right) (12 - 27) = -1\,990 \text{ J}$$

Le système transmet de la chaleur au milieu extérieur : ceci est logique puisque le système est au départ plus chaud (27°C) que le milieu extérieur (12°C).

5. L'énergie interne est une grandeur extensive, donc $U = U_{\text{gaz}} + U_{\text{Cu}}$.

$$\Delta U = \Delta U_{\text{gaz}} + \Delta U_{\text{Cu}}$$

Le gaz est parfait, donc $dU_{\text{gaz}} = C_V dT = \frac{nR}{\gamma-1} dT$ et $\Delta U_{\text{gaz}} = \frac{nR}{\gamma-1} \Delta T$.

Le cuivre est une phase condensée, donc $dU_{\text{Cu}} = mc dT$ et $\Delta U_{\text{Cu}} = mc \Delta T$.

Ici, $\Delta T = T_1 - T_0$.



Nous en déduisons : $\Delta U = \left(\frac{nR}{\gamma - 1} + mc \right) \Delta T$.

Faisons l'application numérique :

$$\Delta U = \left(\frac{1 \times 8,314}{7/5 - 1} + 0,269 \times 385 \right) (12 - 27) = -1\,865 \text{ J}$$

$$\Delta H = Q \text{ et } \Delta U = W + Q \text{ donc } W = \Delta U - \Delta H = -125 \text{ J.}$$

La différence entre ΔU et ΔH donne le travail reçu par le système.

Pour l'application numérique, on prend les valeurs exactes de ΔU et ΔH et non les valeurs approchées données plus haut.

Exercice 9.4. Cabine de sauna (d'après G2E 2009) **

On s'intéresse à une cabine de sauna, de volume constant $V = 14 \text{ m}^3$, parfaitement étanche. Initialement, elle renferme de l'air se trouvant dans les mêmes conditions que l'air extérieur, c'est-à-dire à la pression $P_0 = 1 \text{ bar}$ et à la température $\theta_0 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$. Un radiateur, fonctionnant à sa puissance maximale $P = 10 \text{ kW}$, permet d'atteindre rapidement une température intérieure $\theta_1 = 80 \text{ }^\circ\text{C}$. Cette température est ensuite maintenue constante en réduisant la puissance du radiateur.

La capacité thermique totale de la cabine est $C = 70 \text{ kJ} \cdot \text{K}^{-1}$, la capacité thermique massique de l'air est $c_v = 0,72 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. La masse volumique de l'air est supposée constante et vaut $\mu = 1,3 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. On suppose la cabine adiabatique pendant le temps de chauffe. Exprimer le fait que le radiateur sert à chauffer la cabine et l'air qu'elle contient. On notera T la température absolue de la cabine et du sauna à un instant t .
2. En déduire la durée Δt qui permet d'atteindre la température θ_1 .
3. Déterminer la pression finale dans la cabine. On suppose que l'air est un gaz parfait.
4. Une fois la température θ_1 atteinte, des pertes thermiques sont enregistrées. Elles sont caractérisées par une puissance de fuite $P_{\text{fuite}} = A(\theta_1 - \theta_0)$ avec $A = 70 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$. À quelle fraction de la puissance maximale le radiateur doit-il fonctionner pour maintenir la température à $80 \text{ }^\circ\text{C}$?
5. Une personne entre dans la cabine. Après un instant très court, la température de la cabine vaut à nouveau θ_1 . La température de la peau doit être maintenue à $\theta_2 = 37 \text{ }^\circ\text{C}$, et ceci uniquement grâce à l'évaporation de l'eau perdue par transpiration. Le transfert de puissance entre le corps humain et l'air du sauna est donné par $P' = B(\theta_1 - \theta_2)$ avec $B = 14,2 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$. Quelle est la perte de masse de la personne lors d'une séance de $\Delta t' = 10 \text{ min}$?

On donne la chaleur latente massique de vaporisation $\ell_v = 2\,400 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- bilan énergétique en utilisant la puissance thermique ;
- expressions de la chaleur lors du chauffage d'une phase condensée ou d'un gaz parfait et lors d'un changement d'état.



1. La cabine étant adiabatique, l'énergie fournie par le radiateur permet de chauffer la cabine et l'air qu'elle contient :

$$dE_{\text{radiateur}} = \delta Q_{\text{cabine}} + \delta Q_{\text{air}}$$

$$P dt = C dT + \mu V c_v dT$$

L'énoncé dit que le temps de chauffe est rapide. Il est donc raisonnable d'estimer que pendant ce temps, la cabine n'a pas le temps d'échanger de la chaleur avec son milieu extérieur et donc de la supposer adiabatique.

Puissance et énergie sont reliées par $\text{Puissance} = \frac{\text{Énergie}}{\text{Temps}}$.

c_v est la capacité thermique massique à volume constant de l'air. Cette notion est définie à partir de l'énergie interne du système. Ici, il suffit d'utiliser le fait que la chaleur transférée à un système s'exprime : $\delta Q = C dT$ ou $\delta Q = mc_v dT$.



2. On intègre l'expression précédente :

$$P \int_0^{\Delta t} dt = (C + \mu V c_v) \int_{T_0}^{T_1} dT$$

$$P \Delta t = (C + \mu V c_v)(T_1 - T_0) = (C + \mu V c_v)(\theta_1 - \theta_0)$$

Pour exprimer une différence de température, on se place indifféremment en degré Celsius ou en Kelvin car $T = \theta + 273$.



$$\Delta t = \frac{(C + \mu V c_v)(\theta_1 - \theta_0)}{P}$$

$$\Delta t = \frac{(70 \cdot 10^3 + 1,3 \cdot 10^3 \times 14 \times 0,72)(80 - 20)}{10 \cdot 10^3} = 500 \text{ s} = 8,3 \text{ min}$$

$(C + \mu V c_v)$ doit s'exprimer en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$.

La masse volumique peut s'exprimer en $\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$: « si on a 1,3 g dans 1 L, on en a 1 000 fois plus dans 1 m^3 ».



3. L'air étant un gaz parfait et la cabine étant parfaitement étanche, nous pouvons écrire l'équation d'état des gaz parfaits au début et à la fin : $P_0 V = nRT_0$ et $P_f V = nRT_1$.

En faisant le rapport membre à membre, on élimine V et RT : $\frac{P_f}{P_0} = \frac{T_1}{T_0}$.



$$P_f = P_0 \frac{T_1}{T_0} = 1 \times \frac{80 + 273}{20 + 273} = 1,2 \text{ bar}$$

En exprimant P_0 en bar, on a P_f en bar. Les températures doivent s'exprimer en Kelvin.



4. Le radiateur ne fonctionne plus à sa puissance maximale P mais à une fraction de la puissance maximale αP . Le radiateur sert maintenant à compenser les pertes :

$$\alpha P = A(\theta_1 - \theta_0)$$

$$\alpha = \frac{A(\theta_1 - \theta_0)}{P} = \frac{70 \times (80 - 20)}{10 \cdot 10^3} = 0,42$$

Le radiateur doit fonctionner à 42 % de sa puissance maximale.

5. Lorsque la personne entre dans la cabine, la chaleur reçue par cette personne pendant les 10 min lui sert à transpirer et à perdre une masse m d'eau par évaporation : $Q = m\ell_v$. La puissance thermique associée vaut donc $m\ell_v \Delta t'$. Cette puissance thermique est transférée à l'air :

$$\frac{m\ell_v}{\Delta t'} = B(\theta_1 - \theta_2)$$

$$m = \frac{B(\theta_1 - \theta_2)\Delta t'}{\ell_v} = \frac{14,2 \times (80 - 37) \times 10 \times 60}{2\,400} = 150 \text{ g}$$

ℓ_v peut être exprimé en $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$: on a ainsi la masse directement en g. Le temps doit s'exprimer en secondes.

Exercice 9.5. Changements d'état de SO_2 (d'après CCP 2009) *

Un piston, sans masse et sans frottement, d'aire S , peut se déplacer dans un cylindre d'axe vertical. L'ensemble, aux parois diathermanes, est thermostaté et maintenu à la température constante T_0 . Dans ce récipient, de volume variable, est placée une masse de dioxyde de soufre SO_2 (corps pur). À la température de l'expérience, la pression de vapeur saturante de ce corps pur est $P^*(T_0)$. Dans l'état initial, noté A , un opérateur maintient le piston à la hauteur H du fond du cylindre, pour laquelle le corps pur se présente à l'état de vapeur tout juste saturante : la vapeur est en équilibre avec une goutte de liquide. La vapeur est considérée comme un gaz parfait. Le volume de la phase liquide est négligé devant le volume de la phase vapeur. On note $\Delta h_{\text{vap}}(T_0)$ la variation d'enthalpie massique lors de la vaporisation de SO_2 à la température T_0 .

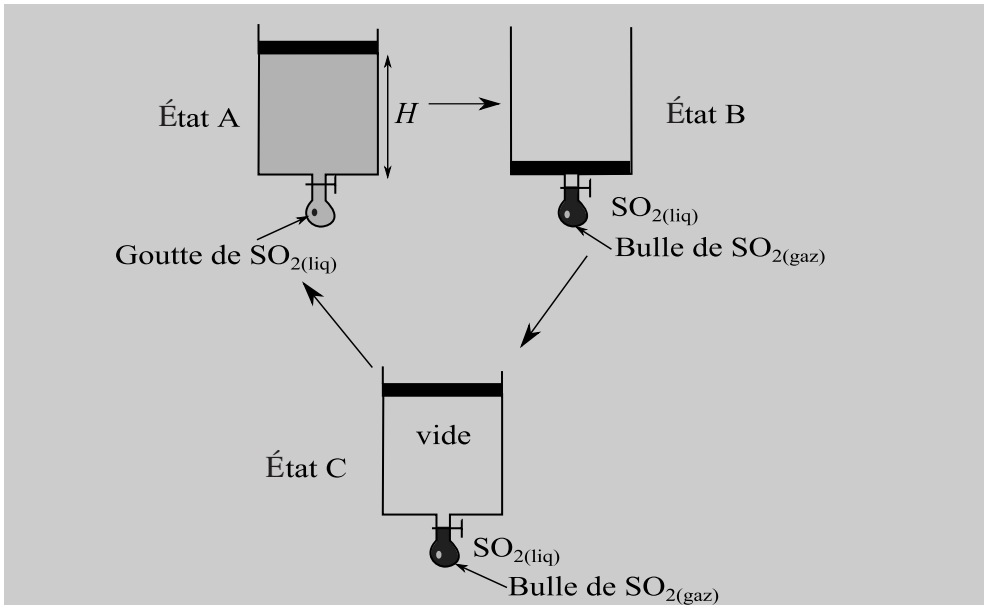


Figure 5

Étape A → B : L'expérimentateur fait descendre lentement le piston jusqu'au fond du cylindre, afin que le corps pur se loge dans un petit conteneur, de dimensions négligeables et relié au cylindre par un très petit tube muni d'une vanne. Cette dernière est alors fermée. Dans le conteneur, le corps pur se présente sous forme liquide juste saturant : le liquide est en équilibre avec une bulle de vapeur.

Étape B → C : La vanne reste fermée. Le piston est remonté, puis fixé dans sa position initiale : le vide règne dans le cylindre.

Étape C → A : La vanne est ouverte et le liquide se vaporise pratiquement instantanément : le corps pur se retrouve dans l'état initial.

Étape A → B :

1. Représenter la transformation A → B dans le diagramme de phase du corps pur SO₂ et dans le diagramme de Clapeyron.
2. Quel est l'autre nom de l'enthalpie massique de vaporisation ?
3. Exprimer le travail W_{AB} et préciser s'il est reçu ou donné par le corps pur.
4. Exprimer la chaleur Q_{AB} et préciser si elle est reçue ou donnée par le corps pur.
5. Exprimer la variation d'énergie interne ΔU_{AB} .

Étapes B → C et C → A :

6. Le corps pur a-t-il subi une transformation au cours de l'étape B → C ?
7. Que vaut le travail W_{CA} ?

Étude du cycle :

8. Quelle est la variation de l'énergie interne au cours du cycle ?
9. Donner l'expression de la chaleur mise en jeu au cours d'un cycle.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- bilan énergétique lors d'un changement d'état ;
- bilan énergétique sur un cycle.

Dans l'état A, l'état du système est un état de vapeur tout juste saturant à la température T_0 , sous la pression $P^*(T_0)$, de volume $V_A = S \times H$. Dans l'état B, l'état du système est un état de liquide juste saturant à la température T_0 , sous la pression $P^*(T_0)$, et de volume $V_B = V_{\text{conteneur}}$ négligeable devant $S \times H$. La transformation $A \rightarrow B$ est une liquéfaction.

Point méthode : lorsqu'il est demandé de tracer l'allure d'une vaporisation ou d'une liquéfaction dans le diagramme de Clapeyron, il faut dessiner la courbe de saturation et une isotherme d'Andrews associée à la température du changement d'état.



1. La transformation $A \rightarrow B$ est représentée par un point dans le diagramme de phase et par un segment horizontal dans le diagramme de Clapeyron :

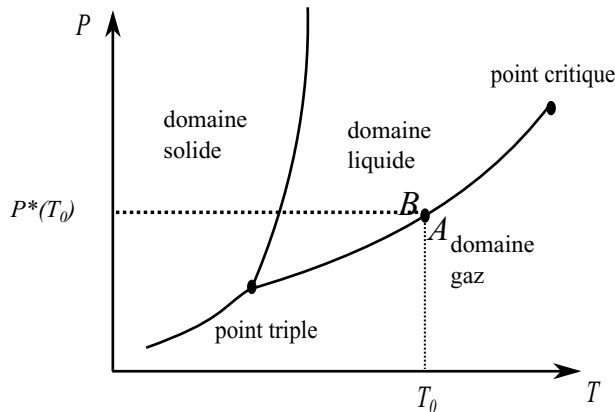


Figure 6

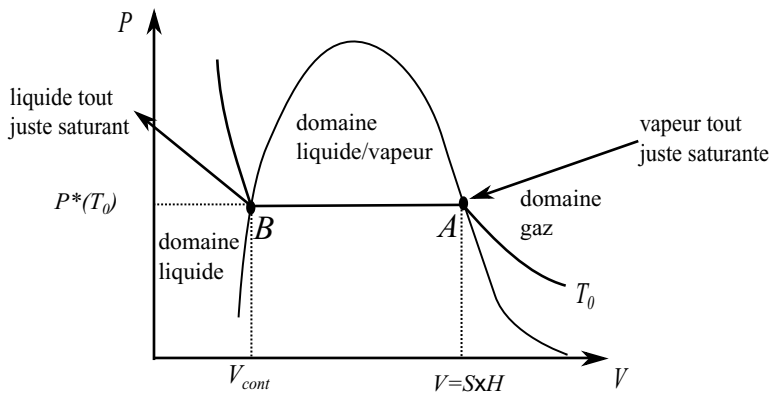


Figure 7

2. Un changement d'état est une transformation isobare donc $\Delta H = Q$ (voir l'exercice 9.1). La variation d'enthalpie est égale à la chaleur latente de changement d'état. Ainsi la variation d'enthalpie massique lors de la vaporisation de SO_2 à la température T_0 est égale à la chaleur latente massique de vaporisation de SO_2 : $h_{\text{vap}}(T_0) - h_{\text{liq}}(T_0) = \Delta h_{\text{vap}}(T_0) = \ell_{\text{vap}}(T_0)$. L'enthalpie massique de vaporisation est aussi nommée chaleur latente massique de vaporisation.

3. Lors du changement d'état $A \rightarrow B$, isobare et réversible (la transformation est effectuée lentement), le travail élémentaire s'écrit $\delta W = -P dV$ où P est la pression du système, ici égale à $P^*(T_0)$. Quand on intègre, on trouve : $W_{AB} = -P^*(T_0) \times (V_B - V_A)$. D'après l'énoncé, V_B est négligeable devant V_A donc :

$$W_{AB} = P^*(T_0) \times V_A = P^*(T_0) \times S \times H > 0.$$

Le corps pur reçoit du travail lors de l'étape $A \rightarrow B$.

4. Lors de la liquéfaction isobare, on peut écrire (L_{liq} et L_{vap} sont les chaleurs latentes de liquéfaction et de vaporisation) :

$Q_{AB} = L_{\text{liq}} = -L_{\text{vap}} = -m\ell_{\text{vap}} = -m\Delta h_{\text{vap}}(T_0) < 0$ donc le corps pur donne de la chaleur.

5. Appliquons le premier principe de la thermodynamique au corps pur lors de l'étape $A \rightarrow B$:

$$\Delta U_{AB} = W_{AB} + Q_{AB} = P^*(T_0) \times S \times H - m\Delta h_{\text{vap}}(T_0)$$

6. L'état C et l'état B sont identiques : le corps pur n'a subi aucune transformation au cours de l'étape $B \rightarrow C$.

7. La transformation $C \rightarrow A$ est irréversible (la vaporisation dans le vide est instantanée). Le travail élémentaire s'écrit donc : $\delta W = -P_{\text{ext}}dV$. Or, la pression extérieure est nulle (vide) donc $W_{CA} = 0$.

8. L'énergie interne est un paramètre d'état donc au cours du cycle, $\Delta U_{\text{cycle}} = 0$.

9. Appliquons le premier principe de la thermodynamique sur le cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = Q_{\text{cycle}} + W_{AB} + W_{CA} = 0$$

et ainsi $Q_{\text{cycle}} = -W_{AB} = -P^*(T_0) \times S \times H$.

Exercice 9.6. Transformation et équilibre liquide-vapeur (d'après CCP 2008) ***

On considère un dispositif expérimental constitué d'un cylindre vertical fermé, aux parois indéformables, de section S , rempli d'eau en équilibre liquide-vapeur. On se propose moyennant quelques hypothèses de déterminer une équation qui relie la pression de saturation à la température de saturation pour un fluide en équilibre liquide-vapeur.

Données : Masse molaire de l'eau : $M_E = 18 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; masse volumique de l'eau liquide : $\rho_e = 1 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$.

On rappelle que pour un mélange liquide-vapeur à l'équilibre à la température T , la pression de saturation est reliée à la température par la relation de Clapeyron :

$$\ell_v(T) = T \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} (v_g - v_\ell)$$

dans laquelle $\ell_v(T)$ désigne la chaleur latente massique de vaporisation, égale à la différence des enthalpies massiques de la vapeur à la saturation et du liquide à la saturation. Le terme $\frac{dP_{\text{sat}}}{dT}$ est la dérivée de la pression de saturation par rapport à la température de saturation. v_g et v_ℓ représentent respectivement, le volume massique de la vapeur à la saturation et du liquide à la saturation pour la température considérée.

On admet que la vapeur d'eau est assimilable à un gaz parfait et que le liquide est parfaitement incompressible.

1. Donner l'expression du volume massique v_g de la vapeur d'eau à la saturation en fonction de la pression P_{sat} de la température T , de M_E et de R .

2. Montrer numériquement que pour des pressions et des températures respectivement voisines de 10^5 Pa et 373 K, le volume massique de l'eau liquide est négligeable devant celui de la vapeur. On fera cette hypothèse pour la suite.

3. Pour modéliser la dépendance en température de la chaleur latente massique de vaporisation, on va considérer qu'un kilogramme d'eau effectue le cycle réversible constitué des transformations suivantes :

- IJ : vaporisation isobare et isotherme (à la pression P_0 et la température T_0) du liquide saturant jusqu'à la vapeur saturante.
- JK : échauffement isobare réversible de la vapeur jusqu'à la température T .
- KL : compression isotherme réversible de la vapeur à la température T jusqu'à l'obtention de vapeur saturante à la pression P_{sat} .
- LM : liquéfaction isobare et isotherme jusqu'à transformation totale du fluide en liquide saturant.
- MI : refroidissement du liquide en suivant la courbe de saturation.

a) Représenter le cycle de transformations sur un diagramme de Clapeyron (P, V) en faisant figurer la courbe de saturation.

b) Exprimer pour chaque transformation la variation d'enthalpie massique du fluide en utilisant uniquement les grandeurs $\ell_v(T)$, $\ell_v(T_0)$, $C_{p,v}$, $C_{p,\ell}$, T et T_0 . On supposera pour la phase liquide que l'enthalpie ne dépend que de la température.

c) En déduire que l'on peut écrire la chaleur latente massique de vaporisation sous la forme $\ell_v(T) = a + bT$. Donner les expressions de a et b .

d) Expliquer pourquoi cette expression est une bonne approximation de la chaleur latente massique de vaporisation, uniquement si les températures T et T_0 sont suffisamment éloignées de la température du point critique.

4. À partir de la relation de Clapeyron et des résultats des trois questions précédentes, trouver une expression analytique de la pression de saturation P_{sat} de l'eau en fonction de la température T et des constantes P_0 , T_0 , a , b , R et M_E .

5. Montrer que si $\frac{T}{T_0} \simeq 1$, l'expression précédente peut s'approximer par l'équation suivante :

$$P_{\text{sat}} \simeq P_0 \exp\left(\frac{M_E \ell_v(T_0)}{RT_0^2}(T - T_0)\right).$$

6. Exprimer lors de la transformation LM le travail massique w_{LM} , la quantité de chaleur massique q_{LM} et la variation d'énergie interne massique Δu_{LM} .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la relation de Clapeyron ;
- cycle de transformations avec changement d'état dans le diagramme de Clapeyron ;
- variations d'enthalpie de transformations, dont des changements d'états.



1. La pression de vapeur saturante correspond à la pression de la vapeur au-dessus du liquide, cela représente la pression de l'équilibre liquide-vapeur à une température donnée. La vapeur d'eau étant assimilée à un gaz parfait, on a :

$$v_g = \frac{V}{m_E} = \frac{n_E RT}{m_E P_{\text{sat}}}$$

$$v_g = \frac{RT}{M_E P_{\text{sat}}}$$

2. Pour l'eau liquide : $v_\ell = \frac{1}{\rho_\ell} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Pour l'eau vapeur :

$$v_g = \frac{RT}{M_E P_{\text{sat}}} = \frac{8,31 \times 373}{18 \cdot 10^{-3} \times 10^5} = 1,72 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}.$$

On a bien $v_\ell < \frac{v_g}{10}$: le volume massique de l'eau liquide est négligeable devant celui de la vapeur.



Dans les applications numériques, ρ_ℓ doit s'exprimer en $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ et la masse molaire en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ pour que les volumes massiques s'expriment en $\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.

Point méthode : quand on veut représenter dans le diagramme de Clapeyron l'allure de transformations parmi lesquelles figurent des changements d'état liquide-vapeur, il est utile de représenter la courbe de saturation et autant d'isothermes d'Andrews que l'énoncé mentionne de températures.



3. a) En I on a du liquide saturant donc le point I est sur la courbe d'ébullition à la température T_0 et à la pression P_0 . La transformation IJ est isotherme et isobare et en J on a de la vapeur saturante ; on est donc sur la courbe de rosée à l'isotherme d'Andrews T_0 .

La transformation JK est isobare jusqu'à la température T , il suffit, pour placer K , de tracer l'isobare à P_0 et de repérer l'intersection avec l'isotherme d'Andrews T .

La transformation KL est isotherme, donc on suit l'isotherme d'Andrews T et le point L se situe à l'intersection de cette isotherme et de la courbe de rosée (vapeur saturante en L).

La transformation LM est un changement d'état à T et P constantes, en M on a du liquide saturant.

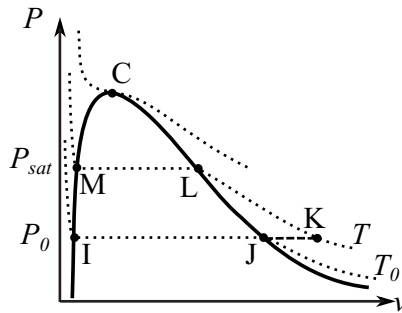


Figure 8

b) Transformation IJ : vaporisation (changement d'état à T_0 et P_0 constantes) d'où :

$$\Delta h_{IJ} = \ell_v(T_0)$$

Transformation JK : le gaz est parfait donc $dh = c_{p,v} dT$ et ainsi :

$$\Delta h_{JK} = c_{p,v}(T - T_0)$$

Transformation KL : le gaz est parfait donc $dh = c_{p,v} dT$, or la transformation est isotherme, d'où : $dT = 0 \Leftrightarrow \Delta h_{KL} = 0$.

Transformation LM : liquéfaction (changement d'état à T et P constantes), d'où :

$$\Delta h_{LM} = \ell_\ell(T) = -\ell_v(T)$$

Transformation MI : refroidissement d'une phase condensée pure donc :

$$\Delta h_{MI} = c_{p,\ell}(T_0 - T)$$

c) Pour le cycle, on a : $\Delta h_{\text{cycle}} = 0$ (l'enthalpie massique étant une fonction d'état, elle ne dépend que de l'état initial et de l'état final), ainsi :

$$\Delta h_{\text{cycle}} = \Delta h_{IJ} + \Delta h_{JK} + \Delta h_{KL} + \Delta h_{LM} + \Delta h_{MI} = 0$$

$$\ell_v(T_0) + c_{p,v}(T - T_0) + 0 - \ell_v(T) + c_{p,\ell}(T_0 - T) = 0$$

$$\ell_v(T) = \ell_v(T_0) + T_0(c_{p,\ell} - c_{p,v}) + T(c_{p,v} - c_{p,\ell})$$

En identifiant, il vient :

$$\begin{aligned} a &= \ell_v(T_0) + T_0(c_{p,\ell} - c_{p,v}) \\ b &= c_{p,v} - c_{p,\ell} \end{aligned}$$

d) Sur la figure 8, on a fait figurer le point critique C qui correspond à l'intersection de la courbe d'ébullition et de rosée. Au voisinage de ce point, la vapeur et le liquide ont des propriétés semblables : volumes massiques, la vapeur ne plus être assimilée à un gaz parfait et le liquide n'est plus incompressible.

Donc l'expression précédente de $\ell_v(T)$ n'est valable que loin de ce point critique C .

4. D'après la relation de Clapeyron et la relation précédente, il vient :

$$\ell_v(T) = T \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} (v_g - v_l) = a + bT$$

De plus, d'après la question 2, on a vu que l'on pouvait négliger v_l devant v_g . Par conséquent :

$$T \frac{dP_{\text{sat}}}{dT} v_g = a + bT$$

D'après la question 1, il vient :

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{dT} = \frac{M_E P_{\text{sat}}}{RT^2} (a + bT) = \frac{M_E P_{\text{sat}}}{R} \left(\frac{a}{T^2} + \frac{b}{T} \right)$$

On sépare les variables puis on intègre entre (P_0, T_0) et (P_{sat}, T) :

$$\begin{aligned} [\ln(P_{\text{sat}})]_{P_0}^{P_{\text{sat}}} &= \frac{M_E}{R} \left[-\frac{a}{T} + b \ln(T) \right]_{T_0}^T \\ \ln \left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0} \right) &= \frac{a M_E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{b M_E}{R} \ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \quad (1) \end{aligned}$$

5. Prenons un équivalent de $\ln \left(\frac{T}{T_0} \right)$.

Point mathématique : développement limité de $\ln(1+x)$ au premier ordre pour x tendant vers 0 : $\ln(1+x) = x + o(x)$. Un équivalent donne : $\ln(1+x) \simeq x$.



$$\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) = \ln \left(1 + \frac{T - T_0}{T_0} \right)$$

En prenant un équivalent, il vient : $\ln \left(\frac{T}{T_0} \right) \simeq \frac{T - T_0}{T_0}$.

La relation (1) devient :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0}\right) \simeq \frac{aM_E}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T}\right) + \frac{bM_E}{R} \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0}\right) \simeq \frac{aM_E}{RT} \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right) + \frac{bM_E}{R} \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)$$

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0}\right) \simeq \frac{M_E}{RT} \frac{T - T_0}{T_0} (a + bT)$$

Enfin $T \approx T_0$, d'où :

$$\ln\left(\frac{P_{\text{sat}}}{P_0}\right) \simeq \frac{M_E}{RT_0} \frac{T - T_0}{T_0} (a + bT_0)$$

Or $a + bT_0 = \ell_v(T_0)$ et en prenant l'exponentielle, il vient :

$$P_{\text{sat}} \simeq P_0 \exp\left(\frac{M_E \ell_v(T_0)}{RT_0^2} (T - T_0)\right)$$

Il s'agit de l'équation de la courbe de vaporisation.

6. La transformation LM correspond à la liquéfaction d'un kilogramme d'eau de l'état de vapeur saturante à l'état liquide saturant.

On a donc un changement d'état total à T et P_{sat} constantes, ainsi :

$$q_{LM} = \Delta h_{LM} = -\ell_v(T)$$

$$\text{De plus : } w_{LM} = - \int_L^M P_{\text{ext}} dv = -P_{\text{sat}} \int_L^M dv = -P_0(v_M - v_L).$$

Or en L , on n'a que de la vapeur donc $v_L = v_g = \frac{RT}{M_E P_{\text{sat}}}$; en M on a du

liquide saturant avec $v_M = v_\ell = \frac{1}{\rho_\ell}$ et d'après la question 2, v_ℓ est négligeable devant v_R , d'où :

$$w_{LM} = P_{\text{sat}} \frac{RT}{M_E P_{\text{sat}}} = \frac{RT}{M_E}$$

Par analyse dimensionnelle, on peut vérifier la cohérence de notre résultat : RT s'exprime en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ et M_E en $\text{kg} \cdot \text{mol}^{-1}$ donc w_{LM} est bien homogène à des $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1}$.



D'après le premier principe de la thermodynamique, lors de la transformation

$$IJ, \text{ on a : } \Delta u_{IJ} = w_{IJ} + q_{IJ} = \frac{RT}{M_E} - \ell_v(T).$$

Bilan d'entropie. Second principe

Exercice 10.1. Détente isotherme et détente de Joule-Gay Lussac pour un gaz parfait (d'après CCP TSI 2006) *

Détente isotherme :

On enferme le gaz (n moles) dans une enceinte diathermane (permettant les échanges thermiques) dont une paroi horizontale (piston), de masse négligeable, est mobile verticalement sans frottement.

La température T_1 du milieu extérieur est constante. L'extérieur se comporte comme un thermostat. À l'état initial le gaz est caractérisé par une pression P_1 , un volume V_1 et une température T_1 et la paroi est bloquée.

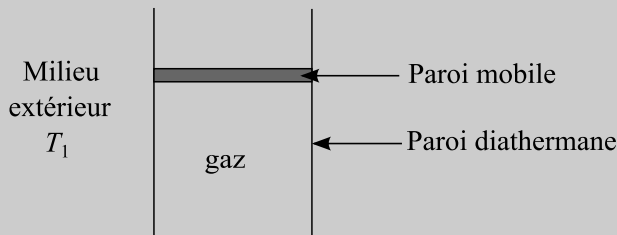


Figure 1

On débloque la paroi et on la déplace de manière réversible jusqu'à une position, telle que le volume V'_1 offert au gaz soit $V'_1 = 2V_1$, et on la bloque à nouveau.

1. Déterminer la pression P'_1 du gaz dans l'état final en fonction de P_1 .
2. Déterminer l'expression du travail W_1 mis en jeu par le gaz au cours de cette transformation en fonction de n , R et T_1 .
3. Calculer la variation d'énergie interne ΔU_1 du gaz au cours de cette transformation. En déduire le transfert thermique Q_1 reçu par le gaz en fonction de n , R et T_1 .
4. Déduire de la question précédente l'expression $S_{1,\text{éch}}$ de l'entropie d'échange en fonction de n et R .

Quelle est l'expression de la variation d'entropie ΔS_1 au cours de cette transformation ?

En déduire l'entropie d'irréversibilité (ou entropie créée) $S_{1,c}$ au cours de cette transformation. Commenter.

Détente de Joule Gay-Lussac :

On considère un cylindre indéformable à parois athermanes (ne permettant pas les échanges thermiques) divisé intérieurement en deux compartiments de volumes identiques par une paroi de volume négligeable. Les n moles de gaz parfait se trouvent dans le compartiment 2, le compartiment 1 étant vide.

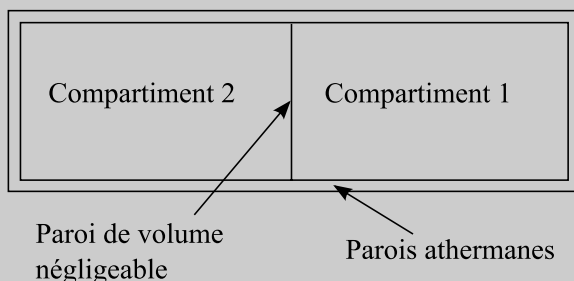


Figure 2

À l'état initial le gaz est caractérisé par une pression P_2 , une température T_2 et occupe un volume V_2 .

On ôte alors la séparation et le gaz parfait occupe la totalité du cylindre. L'enlèvement de la séparation se fait sans travail.

5. En appliquant le premier principe de la thermodynamique, déterminer la variation d'énergie interne ΔU_2 du gaz au cours de cette transformation. En déduire la température T'_2 puis la pression P'_2 dans l'état final d'équilibre.

6. Déterminer la variation d'entropie ΔS_2 pour cette transformation. Que vaut l'entropie d'échange $S_{2,\text{éch}}$ pour cette transformation ? En déduire l'expression $S_{2,\text{irr}}$ de la variation d'entropie d'irréversibilité au cours de cette transformation.

7. Comparer la variation d'entropie ΔS_2 au cours de cette transformation à la variation d'entropie ΔS_1 de la détente isotherme de la question précédente (question 1). Commenter.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le bilan d'entropie d'un gaz ;
- la variation d'entropie au cours de deux transformations ;
- la détente de Joule Gay-Lussac.

Point méthode : la variation d'entropie ΔS s'obtient en utilisant par exemple

l'identité thermodynamique $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$ (valable quel que soit le type de système, gaz ou phases condensées et quel que soit le type de transformation) et en intégrant en ayant au préalable exprimé les différents termes.

L'entropie échangée s'obtient en intégrant $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$, où T_{ext} est la température du milieu extérieur.

L'entropie créée se déduit des deux expressions précédentes grâce au second principe : $S_c = \Delta S - \Delta S_e$.



1. Le récipient contenant le gaz étant fermé, la quantité de matière de gaz est donc constante. D'après la loi des gaz parfaits :

$$n = \frac{P_1 V_1}{RT_1} = \frac{P'_1 V'_1}{RT'_1}$$

La transformation est isotherme (la température extérieure est constante et la transformation est réversible donc la température du système est égale à la température extérieure), on obtient : $P'_1 = P_1 \frac{V_1}{V'_1}$.

2. La transformation est réversible donc le travail élémentaire s'écrit : $\delta W_1 = -P dV$. Le gaz est parfait : $P = \frac{nRT_1}{V}$. Intégrons :

$$W_1 = - \int_{V_1}^{2V_1} \frac{nRT_1}{V} dV = -nRT_1 \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dV}{V} = -nRT_1 \ln\left(\frac{2V_1}{V_1}\right)$$

$$W_1 = -nRT_1 \ln(2)$$

3. Le gaz étudié étant parfait, d'après la 1^{re} loi de Joule : $dU_1 = nC_{vm}dT_1$. La transformation étant isotherme :

$$(dT_1 = 0) \Leftrightarrow (dU_1 = 0) \Leftrightarrow (\Delta U_1 = 0).$$

Le premier principe de la thermodynamique, $\Delta U_1 = W_1 + Q_1$, permet d'exprimer la chaleur :

$$Q_1 = -W_1 = nRT_1 \ln(2)$$

4. Au cours d'une transformation élémentaire, $\delta S_{1,e} = \frac{\delta Q_1}{T_1}$, où T_1 est la température du milieu extérieur (thermostat).

L'entropie échangée est donc égale à :

$$S_{1,e} = \int \delta S_e = \frac{1}{T_1} \int \delta Q_1 = \frac{Q_1}{T_1}$$

$$S_{1,e} = nR \ln(2)$$

Pour exprimer la variation d'entropie, nous utilisons l'identité thermodynamique (voir **point méthode**) et nous l'appliquons au gaz parfait, $\frac{P}{T} dV = nR \frac{dV}{V}$, subissant une transformation isotherme : $dU_1 = 0$.



$$dS_1 = nC_{vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V} = nR \frac{dV}{V}$$

Intégrons : $\Delta S_1 = \int dS = nR \int_{V_1}^{2V_1} \frac{dV}{V} = nR \ln(2)$.

D'après le second principe de la thermodynamique pour la transformation : $\Delta S_1 = S_{1,e} + S_{1,c}$.

On a donc $S_{1,e} = \Delta S_1 - S_{1,c} = 0$. Par conséquent, la transformation est bien réversible.

5. On applique le premier principe de la thermodynamique au système fermé {compartiment 1 + compartiment 2} contenant le gaz.

Il est important pour la détente de Joule Gay-Lussac de bien penser à appliquer les principes de la thermodynamique pour le système global comprenant les compartiments 1 (vide) et 2 (gaz parfait), car on sait alors exprimer facilement W et Q .



$$\Delta U_2 = W_2 + Q_2$$

Or le système est indéformable, donc $dV = 0 \Rightarrow W_2 = \int_{EI}^{EF} P_{\text{ext}} dV = 0$.

Autre raisonnement : le système est le gaz et comme l'extérieur est du vide, quand on enlève la paroi, $P_{\text{ext}} = 0$ donc le travail est nul.



De plus, le cylindre est calorifugé, d'où $Q_2 = 0$ (détente adiabatique).

Par conséquent, on retrouve bien le résultat pour la détente de Joule Gay-Lussac d'un gaz parfait : $\Delta U_2 = 0$, c'est-à-dire que l'énergie interne initiale est égale à l'énergie interne finale.

Le gaz étant parfait, l'énergie interne ne dépend que de la température, la température initiale est donc égale à la température finale : $\Delta U_2 = 0$ entraîne $T'_2 = T_2$.

L'équation d'état des gaz parfaits donne pour l'état initial $P_2 V_2 = nRT_2$ et pour l'état final $P'_2 V'_2 = nRT_2$.

En faisant le rapport membre à membre et avec $V'_2 = V_1 + V_2 = 2V_2$, nous

trouvons : $\frac{P'_2 \times 2V_2}{P_2 V_2} = 1$, d'où : $P'_2 = \frac{P_2}{2}$

6. L'identité thermodynamique s'écrit ici : $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV = nR \frac{dV}{V}$.

Intégrons entre V_2 et $V'_2 = 2V_2$:

$$\Delta S_2 = nR \ln \left(\frac{2V_2}{V_2} \right) = nR \ln(2)$$

L'entropie échangée est égale à : $S_{2,e} = \int \delta S_e = \frac{1}{T_{\text{ext}}} \int \delta Q_2 = 0$ car la détente est adiabatique (cf. question 5).

D'après le second principe de la thermodynamique pour la transformation, $\Delta S_2 = S_{2,e} + S_{2,c}$.

Donc $S_{1,c} = \Delta S_2 - S_{2,e} = \Delta S_2 = nR \ln(2) > 0$: la transformation est donc irréversible.

7. On constate que $\Delta S_1 = \Delta S_2$. Dans les deux cas, les états initial et final sont identiques : la variation d'entropie (paramètre d'état) ne dépend pas de la façon dont la transformation conduit le système de l'état initial à l'état final.

Exercice 10.2. Bilan d'entropie pour un gaz parfait (d'après concours commun sup 2010) **

Une mole de dioxygène, considéré comme un gaz parfait, se trouve à la pression $P = 2$ bars et à la température $T = 280$ K. On lui fait subir une brusque détente dans l'atmosphère de pression supposée constante $P_0 = 1$ bar.

On donne $R = 8,3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ et la capacité thermique molaire à volume constant : $C_{vm} = \frac{5}{2} R$.

1. Par quel(s) qualificatif(s), parmi les suivants, peut-on qualifier la transformation que subit la mole de dioxygène ? Justifier sa réponse.

- Réversible.
- Irréversible.
- Isotherme.
- Adiabatique.
- Isobare.
- Monobare.
- Isochore.

2. Par application du premier principe de la thermodynamique, déterminer la valeur de la température atteinte par le gaz à la fin de la détente. On remarquera que $P = 2P_0$.

3. Exprimer et calculer la variation d'entropie du gaz au cours de cette transformation.

4. Exprimer l'entropie échangée au cours de la transformation

5. Exprimer l'entropie créée.

Cet exercice permet d'étudier les points suivants :

- caractéristiques d'une transformation ;
- bilan énergétique pour un gaz parfait ;
- bilan d'entropie pour un gaz parfait.



1. La transformation subie par le gaz est brutale donc irréversible. On peut également la considérer adiabatique car elle est rapide et les échanges de chaleur n'ont pas le temps de s'effectuer. Elle est de plus monobare : la pression atmosphérique restant constante.

Cette transformation ressemble à une détente de Joule-Gay-Lussac sauf que la détente n'a pas lieu dans le vide. Attention à ne pas utiliser les résultats de la détente de Joule-Gay-Lussac ici.



2. Appliquons le premier principe de la thermodynamique au gaz :

$$\Delta U = W + Q$$

Pour un gaz parfait, $dU = nC_{vm} dT$, donc $\Delta U = \frac{5}{2} nR(T_{\text{fin}} - T)$.

La transformation est irréversible : $\delta W = -P_{\text{ext}} dV$ et monobare :

$$\delta W = -P_0 dV \text{ et donc } W = -P_0(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}}).$$

La transformation est adiabatique donc $Q = 0$.

Le premier principe permet ainsi d'écrire :

$$\frac{5}{2} nR(T_{\text{fin}} - T) = -P_0(V_{\text{fin}} - V_{\text{ini}})$$

Appliquons l'équation d'état des gaz parfaits dans les états initial et final : $PV_{\text{ini}} = nRT$ et $P_0V_{\text{fin}} = nRT_{\text{fin}}$.

$$\frac{5}{2} nR(T_{\text{fin}} - T) = -P_0V_{\text{fin}} + P_0V_{\text{ini}} = -nRT_{\text{fin}} + nRT \frac{P_0}{P}$$

$$\frac{5}{2} nR(T_{\text{fin}} - T) = -nRT_{\text{fin}} + \frac{1}{2} nRT$$

$$\left(\frac{5}{2} + 1\right) nRT_{\text{fin}} = \left(\frac{1}{2} + \frac{5}{2}\right) nRT$$

$$\frac{7}{2} T_{\text{fin}} = \frac{6}{2} T$$

$$T_{\text{fin}} = \frac{6}{7} T = 240 \text{ K}$$

3. Pour un gaz parfait, $dU = nC_{vm} dT$, $\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$ et l'identité thermodynamique (voir l'exercice 10.1) permet d'écrire $dS = nC_{vm} \frac{dT}{T} + nR \frac{dV}{V}$.

Intégrons :

$$\Delta S = \int dS = nC_{vm} \int_T^{T_{\text{fin}}} \frac{dT}{T} + nR \int_{V_{\text{ini}}}^{V_{\text{fin}}} \frac{dV}{V}$$

$$\Delta S = nC_{vm} \ln \frac{T_{\text{fin}}}{T} + nR \ln \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{ini}}} = \frac{5}{2} nR \ln \frac{6}{7} + nR \ln \frac{12}{7}$$

$$PV_{\text{ini}} = nRT \text{ et } P_0V_{\text{fini}} = nRT_{\text{fin}}, \text{ donc } \frac{V_{\text{fin}}}{V_{\text{ini}}} = \frac{T_{\text{fin}}}{T} \frac{P}{P_0} = \frac{6}{7} \times 2 = \frac{12}{7}.$$



$$\Delta S = \frac{5}{2} \times 8,3 \times \ln \frac{6}{7} + 8,3 \times \ln \frac{12}{7} = 1,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

4. La transformation est adiabatique donc l'entropie échangée $S_e = 0$.
5. D'après le second principe de la thermodynamique,

$$\Delta S = S_e + S_c$$

$$\text{Donc } S_c = \Delta S - S_e = \Delta S = 1,27 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}.$$

S_c est positive, ce qui traduit bien l'irréversibilité de la réaction.

Exercice 10.3. Bilan d'entropie pour une phase condensée (extrait d'Agro-Véto TB 2010) *

Un demi-kilogramme d'eau est initialement à la température $\theta_I = 17^\circ\text{C}$ et on veut l'amener à ébullition, c'est-à-dire à la température $\theta_F = 100^\circ\text{C}$. Pour cela, on utilise comme source de chaleur une plaque électrique dont la température est maintenue fixe à $\theta_P = 227^\circ\text{C}$. On néglige les pertes thermiques et on considère que, dans le domaine de température envisagé, la capacité thermique massique de l'eau est constante et vaut $c_e = 4\,000 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. Quelle quantité de chaleur Q faut-il fournir à l'eau pour réaliser le chauffage ?
2. Quelle est l'entropie échangée S_e par l'eau au cours de cette évolution ?
3. Quelle est la variation d'entropie ΔS de l'eau ?
4. Exprimer l'entropie créée S_c au cours du chauffage.
5. Comment évolue S_c quand θ_P augmente ? Commenter.
6. Le constructeur de la plaque électrique précise que la consommation électrique est de 1 kW. Sachant que la transformation étudiée a duré 5 minutes et 20 secondes, quel est le rendement de l'opérateur ?

Cet exercice permet d'étudier les points suivants :

- bilan d'entropie d'une phase condensée ;
- Définition générale d'un rendement.



Au cours de l'épreuve, l'usage de la calculatrice était interdit. L'énoncé précisait les valeurs suivantes : $\ln \frac{373}{290} = 0,25$.



1. L'eau liquide est une phase condensée. La quantité de chaleur pour élever sa température de dT est $\delta Q = mc_e dT$.

Point méthode : L'expression de la chaleur se déduit du premier principe : $dU = \delta W + \delta Q$. On considère en général que pour des phases condensées prises dans des conditions de température et de pression éloignées des conditions

extrêmes (comme c'est le cas au niveau géologique), le volume est constant (donc $W = 0$) et $dU = C dT$ où C est la capacité thermique. Nous obtenons ainsi : $\delta Q = C dT$.



Intégrons : $Q = mc_e(\theta_F - \theta_I)$.

$$Q = 0,5 \times 4\,000 \times (100 - 17) = 2\,000 \times 83 = 166 \cdot 10^3 \text{ J} = 166 \text{ kJ}$$

Une différence de température prend la même valeur que les températures qui s'expriment en °C ou en K.



2. D'après le second principe de la thermodynamique appliqué à l'eau liquide, au cours d'une transformation élémentaire, $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_P}$, où T_P est la température de la plaque en Kelvin.

En effet, pour un système, $\delta S_e = \frac{\delta Q}{T_{\text{ext}}}$, où T_{ext} est la température du milieu extérieur.

Dans cet exercice, le milieu extérieur est la source de chaleur, c'est-à-dire la plaque uniquement, puisqu'il n'y a pas de pertes thermiques.

On exprime l'entropie échangée sur une transformation élémentaire, puis on intègre, en ne sortant de l'intégrale que les grandeurs qui demeurent constantes au cours de la transformation.



$$S_e = \int \delta S_e = \frac{1}{T_P} \int \delta Q$$

L'entropie créée est donc égale à : $S_e = \frac{Q}{T_P} = \frac{mc_e(\theta_F - \theta_I)}{T_P}$.

$$S_e = \frac{166 \cdot 10^3}{227 + 273} = \frac{166 \cdot 10^3}{500} \approx \frac{165}{5} \times 10 = 330 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$



Attention ici : au dénominateur, la température doit rester en Kelvin.



3. L'eau liquide étant une phase condensée, $dS = mc_e \frac{dT}{T}$.

Point méthode : pour trouver l'expression de dS quel que soit le type de système (gaz ou phases condensées), on utilise l'identité thermodynamique $dS = \frac{dU}{T} + \frac{P}{T} dV$. Pour une phase condensée (dans des conditions usuelles de température et de pression), $dV = 0$ et $dU = C dT$, C étant la capacité thermique de la phase condensée.



Intégrons : $\Delta S = mc_e \ln \frac{T_F}{T_I}$.

$$\Delta S = 0,5 \times 4\,000 \times \ln \frac{373}{290} = 2\,000 \times 0,25 = 500 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta S = \int_{S_I}^{S_F} dS = mc_e \int_{T_I}^{T_F} \frac{dT}{T} \text{ avec } S_I \text{ et } S_F \text{ les entropies initiale et finale.}$$



Les températures doivent s'exprimer en Kelvin.



4. D'après le second principe de la thermodynamique,

$$\Delta S = S_e + S_c$$

$$\text{Donc } S_c = \Delta S - S_e = mc_e \ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{mc_e(\theta_F - \theta_I)}{T_P}$$

$$S_c = 500 - 330 = 170 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$5. S_c = \Delta S - S_e = mc_e \ln \frac{T_F}{T_I} - \frac{mc_e(\theta_F - \theta_I)}{T_P}$$

Si T_P augmente, S_c augmente également.

En prenant comme constantes les autres grandeurs, S_c varie en $-\frac{1}{T_P}$. Si T_P augmente, $\frac{1}{T_P}$ diminue et $-\frac{1}{T_P}$ augmente.



L'entropie créée traduit l'irréversibilité d'une réaction. Une plaque plus chaude entraîne une irréversibilité plus grande.

La réversibilité thermique est impossible à atteindre : lorsqu'on met en contact un corps froid et un corps chaud, si l'on attend suffisamment longtemps, ils se retrouvent à la même température. Si l'on rompt le contact, ils ne reviennent pas à leurs températures initiales !

Pour s'approcher de la réversibilité thermique, il faudrait que ces deux corps soient à des températures très voisines, ce qui n'est pas le cas quand on augmente la température de la plaque.



6. Le rendement de l'opération se définit par : $\frac{Q}{\mathcal{P}_{\text{elec}} \Delta t}$, où Q est la chaleur reçue par l'eau pendant la durée de l'opération et $\mathcal{P}_{\text{elec}} \Delta t$ est l'énergie électrique fournie à la plaque.

$$\text{De façon générale, rendement} = \frac{\text{ce que ça (r)apporte}}{\text{ce que ça coûte}}.$$

$$\frac{Q}{P_{\text{elec}} \Delta t} = \frac{166}{1 \times (5 \times 60 + 20)} = \frac{166}{320} \approx 0,5$$

Seulement la moitié de l'énergie électrique sert à chauffer l'eau.

Exercice 10.4. Baromètre + lac (d'après ENSTIM 2006) *

Un baromètre, assimilé à un corps solide de capacité thermique C est initialement à une température T_1 . On le plonge dans un lac, assimilé à une source de chaleur idéale, dont la température T_0 est constante et on attend l'équilibre thermique. On

définit la variable x par $x = \frac{T_1}{T_0}$.

1. Exprimer la variation d'entropie du baromètre ΔS_b en fonction de C et de x .
2. Exprimer la variation d'entropie du lac ΔS_ℓ en fonction de C et de x .
3. En déduire que la variation d'entropie de l'ensemble « baromètre + lac » est $\Delta S_{b+\ell} = C((x - 1) - \ln x)$.
4. Montrer graphiquement que $\Delta S_{b+\ell}$ est toujours positive.

Cet exercice permet d'étudier les points suivants :

- le bilan d'entropie d'une phase condensée ;
- la variation d'entropie d'un milieu extérieur (ici le lac) ;
- la variation d'entropie d'un système et de son milieu extérieur.



1. Le baromètre est une phase condensée, donc la variation élémentaire d'entropie s'écrit : $dS_b = C \frac{dT}{T}$. La température initiale du baromètre vaut T_1 et la température finale vaut T_0 (le baromètre est en équilibre thermique avec le lac).

La variation d'entropie du baromètre vaut donc :

$$\Delta S_b = \int_{T_1}^{T_0} C \frac{dT}{T} = C \ln \frac{T_0}{T_1} = -C \ln x$$

On ne peut pas faire le même raisonnement pour le lac car l'énoncé ne donne pas la capacité thermique du lac. On va donc exprimer la variation d'entropie du lac en faisant appel au second principe.



2. Appliquons le second principe pour le lac :

$$\Delta S_\ell = S_{e,\ell} + S_c$$

Le lac étant une source de chaleur idéale, les transformations subies par le

lac sont réversibles, donc : $\delta S_{e,\ell} = \frac{\delta Q_\ell}{T_\ell}$ avec $T_\ell = T_0$ et $\delta S_c = 0$.

$$\Delta S_\ell = \int \frac{\delta Q_\ell}{T_0} = \frac{Q_\ell}{T_0}$$

Le lac échange de la chaleur uniquement avec le baromètre, donc la chaleur reçue par le lac est cédée par le baromètre : $Q_\ell = -Q_b$.

Pour exprimer Q_b , appliquons le premier principe de la thermodynamique au baromètre : $\Delta U_b = W_b + Q_b$. Le baromètre est une phase condensée, donc $dU_b = C dT$, son volume peut être considéré constant, donc $W_b = 0$.



$$\Delta U_b = \int_{T_1}^{T_0} C dT = C(T_0 - T_1) = Q_b = -Q_\ell$$

$$\Delta S_\ell = \int \frac{\delta Q_\ell}{T_0} = \frac{Q_\ell}{T_0} = -\frac{C(T_0 - T_1)}{T_0} = -C(1 - x) = C(x - 1)$$

3. L'entropie est un paramètre d'état extensif donc $S_{b+\ell} = S_b + S_\ell$, donc $\Delta S_{b+\ell} = \Delta S_b + \Delta S_\ell = -C \ln x + C(x - 1) = C((x - 1) - \ln x)$.

4. La variable x peut varier de 0 à $+\infty$.

Étudions la fonction $f(x) = C((x - 1) - \ln x)$. Dérivons :

$$f'(x) = C \left(1 - \frac{1}{x} \right).$$

Faisons un tableau de variation :

x	0		1		$+\infty$
$f'(x)$	$-\infty$	< 0	0	> 0	C
$f(x)$	$+\infty$	\searrow	0	\nearrow	$+\infty$

Traçons $f(x)$:

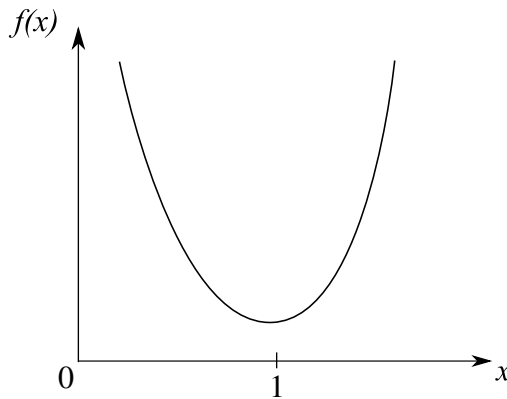


Figure 3

$\Delta S_{b+\ell}$ est toujours positif.

Ce résultat peut aussi se justifier en appliquant le second principe au système « baromètre + lac », qui est un système isolé, donc : $\Delta S_{b+l} = S_{c,b+l} \geq 0$.

Exercice 10.5. Mélange gaz/solide
(d'après concours commun sup 2008) *

Le système étudié, constitué de n moles d'air assimilé à un gaz parfait et d'une masse m de cuivre solide, est contenu dans un cylindre schématisé sur la figure :

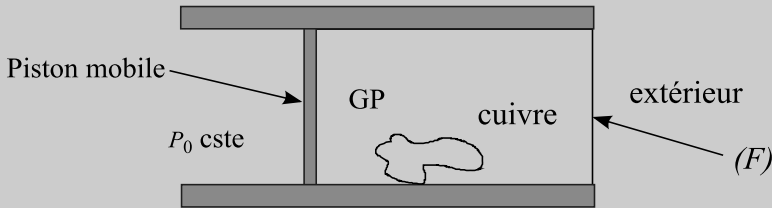


Figure 4

On précise que :

- le piston est mobile sans frottement, les autres parois sont fixes ;
- les éléments hachurés sont athermanes (c'est-à-dire imperméables aux transferts thermiques), tandis que la paroi permet ces transferts.

Données :

Gaz : coefficient de Laplace : $\gamma = \frac{7}{5}$; $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $n = 1 \text{ mol}$.

Cuivre : capacité thermique massique : $c = 385 \text{ J}\cdot\text{kg}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $m = 269 \text{ g}$.

P_0 est constante ; les valeurs de γ et de c sont ici indépendantes de la température.

1. Exprimer, à une constante près, l'entropie d'un gaz parfait en fonction de T , P , n , R et γ . Exprimer, à une constante, près l'entropie du cuivre en fonction de m , c et T .

2. Exprimer l'entropie créée lors de la transformation en fonction des températures et de C' .

3. Faire l'application numérique et conclure.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants pour un mélange :

- l'expression de l'entropie pour un gaz parfait et pour une phase condensée ;
- l'application du second principe pour en déduire l'entropie créée.



1. On écrit l'identité thermodynamique : $dS = \frac{dH}{T} - \frac{V}{T} dP$.

Pour un gaz parfait : $dS_{\text{gaz}} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \frac{dT}{T} - nR \frac{dP}{P}$. On intègre à une constante près :

$$S_{\text{gaz}} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln T - nR \ln P + \text{cste}$$

Le cuivre étant une phase condensée, $dS_{\text{Cu}} = mc \frac{dT}{T}$. On intègre à une constante près :

$$S_{\text{Cu}} = mc \ln T + \text{cste}'$$

2. L'entropie est une fonction d'état extensive : $S = S_{\text{gaz}} + S_{\text{Cu}}$. La variation d'entropie du système au cours de la transformation s'écrit donc :

$$\Delta S = \Delta S_{\text{gaz}} + \Delta S_{\text{Cu}}$$

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln T_1 - nR \ln P_0 + \text{cste} \right) - \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln T_0 - nR \ln P_0 + \text{cste} \right)$$

$$\Delta S_{\text{gaz}} = \frac{nR\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_0}$$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = (mc \ln T_1 + \text{cste}') - (mc \ln T_0 + \text{cste}')$$

$$\Delta S_{\text{Cu}} = mc \ln \frac{T_1}{T_0}$$

$$\Delta S = \left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc \right) \ln \frac{T_1}{T_0} = C' \ln \frac{T_1}{T_0}$$

Exprimons l'entropie d'échange :

$$S_e = \frac{Q}{T_1} = \frac{\left(\frac{nR\gamma}{\gamma-1} + mc \right) (T_1 - T_0)}{T_1} = \frac{C'(T_1 - T_0)}{T_1}$$

Appliquons le second principe : $\Delta S = S_e + S_c$.

$$S_c = \Delta S - S_e = C' \left(\ln \frac{T_1}{T_0} - \frac{(T_1 - T_0)}{T_1} \right)$$

3. Faisons l'application numérique :

$$S_c = \left(\frac{1 \times 8,314 \times \frac{7}{5}}{\frac{7}{5} - 1} + 0,269 \times 385 \right) \times \left(\ln \frac{285}{300} - \frac{(12 - 27)}{285} \right)$$

$$S_c = 0,178 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$$

$S_c > 0$: la transformation est irréversible.

Exercice 10.6. Bilan d'entropie lors d'un changement d'état (d'après CCP 2007) *

On dispose d'un cylindre indéformable muni d'un piston. Le cylindre et le piston ont des parois calorifugées.

Le piston est initialement fixé dans une position qui délimite un volume $V = 10 \text{ L}$ dans le cylindre. Le cylindre est initialement vide.

L'introduction d'une masse $m = 10 \text{ g}$ d'eau dans le cylindre permet d'obtenir un système liquide-vapeur en équilibre à la température $\theta = 100^\circ\text{C}$.

Données :

		Liquide saturant		Vapeur saturante	
θ ($^\circ\text{C}$)	P_s (bar)	v_{liq} ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h_{liq} ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	v_{vap} ($\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$)	h_{vap} ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)
50	0,123	$1,01 \cdot 10^{-3}$	208,96	12,04	2 587,42
100	1,013	$1,04 \cdot 10^{-3}$	418,42	1,673	2 671,44

θ est la température, P_s la pression de vapeur saturante, v_{liq} et v_{vap} les volumes massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante, h_{liq} et h_{vap} les enthalpies massiques du liquide saturant et de la vapeur saturante.

1. Calculer le titre massique x en vapeur de ce système.

On souhaite exprimer l'entropie du système liquide-vapeur en équilibre à la température $\theta = 100^\circ\text{C}$.

2. Pour cela, on s'intéresse à la transformation suivante : une masse m de liquide saturant est chauffée d'une température T_0 à une température T , au cours de laquelle elle subit une vaporisation partielle, jusqu'à l'état où le système est décrit par une fraction massique en vapeur x . On note c_{liq} la capacité thermique massique du liquide saturant supposée constante.

Exprimer la variation d'entropie du système au cours des deux transformations. Montrer que l'entropie du système liquide-vapeur en équilibre à la température $\theta = 100^\circ\text{C}$ peut s'écrire :

$$S(x, T) = mc_{\text{liq}} \ln(T) + mx \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} + \text{cste}$$

où *cste* est une constante dépendant des caractéristiques du liquide saturant à la température T_0 .

3. On fait subir au système liquide-vapeur en équilibre à la température $\theta = 100^\circ\text{C}$, une détente adiabatique réversible de la température θ à la température $\theta_4 = 50^\circ\text{C}$. Exprimer puis calculer le titre massique en vapeur x' du système liquide-vapeur à la fin de la détente. On prendra $c_{\text{liq}} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Cet exercice permet d'étudier les points suivants :

- utiliser le théorème des moments ;
- exprimer la variation d'entropie lorsqu'un changement d'état est pris en compte.

Il est bon pour tout exercice sur les changements d'état liquide-vapeur de représenter la courbe de saturation et autant d'isothermes d'Andrews que l'énoncé mentionne de températures :

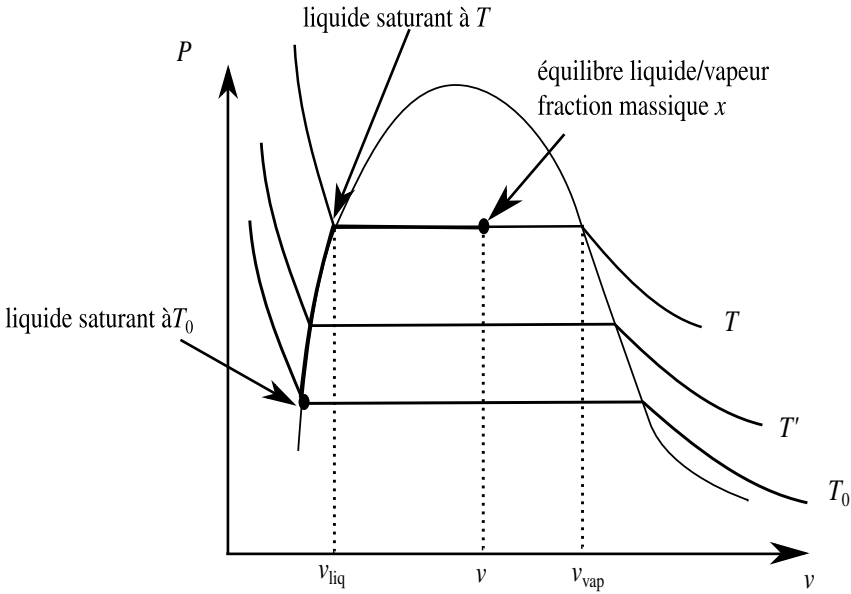


Figure 5



- 1.** Le titre massique en vapeur $x = \frac{m_{\text{vap}}}{m}$ est obtenu grâce au théorème des moments :

$$x = \frac{v - v_{\text{liq}}}{v_{\text{vap}} - v_{\text{liq}}} = \frac{1 - 1,04 \cdot 10^{-3}}{1,673 - 1,04 \cdot 10^{-3}} \approx \frac{1}{1,673} = 0,60$$

En effet, $v = \frac{V}{m} = \frac{10}{10} = 1 \text{ L} \cdot \text{g}^{-1} = 10^{-3} \text{ m}^3 \cdot \text{g}^{-1} = 1 \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$.



- 2.** Lorsque le liquide saturant est chauffé, la variation d'entropie vaut :

$$\Delta S_1 = S_{\text{liq}}(T) - S_{\text{liq}}(T_0) = m c_{\text{liq}} \ln \frac{T}{T_0}$$

En effet, pour une phase condensée, $dS = m c_{\text{liq}} \frac{dT}{T}$, que l'on intègre pour obtenir ΔS qui est égal par définition à $S_{\text{système}}(\text{état final}) - S_{\text{système}}(\text{état initial})$.



À la température T , le système subit un changement d'état :

$$\Delta S_2 = S_{\text{liq/vap}}(x, T) - S_{\text{liq}}(T) = \frac{\Delta H}{T} = \frac{m_{\text{vap}}(h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T))}{T}$$

$$S_{\text{liq/vap}}(x, T) - S_{\text{liq}}(T) = x \cdot m \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T}$$

En effet, au cours d'un changement d'état, $\Delta S = \frac{\Delta H}{T}$.

De plus $\Delta H = m_{\text{vap}} \times \ell_{\text{vap}}$, où m_{vap} est la masse qui s'est vaporisée et ℓ_{vap} est la chaleur latente massique de vaporisation.

Pour une masse unité vaporisée, cette expression devient : $h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}} = \ell_{\text{vap}}$, qui est un résultat à connaître sur les changements d'état.



Ainsi la variation d'entropie que subit le système au cours des deux transformations s'écrit :

$$\Delta S = \Delta S_1 + \Delta S_2 = mc_{\text{liq}} \ln \frac{T}{T_0} + x \cdot m \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T}$$

$$\text{Ainsi } S_{\text{liq/vap}}(x, T) - S_{\text{liq}}(T_0) = mc_{\text{liq}} \ln \frac{T}{T_0} + x \cdot m \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T}.$$

On trouve bien l'expression donnée par l'énoncé :

$$S(x, T) = mc_{\text{liq}} \ln T + mx \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} + \text{cste}$$

avec $\text{cste} = S_{\text{liq}}(T_0) - mc_{\text{liq}} \ln T_0$.

Au cours d'une détente adiabatique réversible, $\Delta S = 0$.

D'après le second principe de la thermodynamique, $\Delta S = S_e + S_c$, $S_e = 0$ car la transformation est adiabatique et $S_c = 0$ car la transformation est réversible.

$\Delta S = 0$ signifie aussi $S_{\text{système}}(\text{état final}) - S_{\text{système}}(\text{état initial}) = 0$.



$$S(x, T) = S(x', T')$$

$$mc_{\text{liq}} \ln T + x \cdot m \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} + \text{cste}$$

$$= mc_{\text{liq}} \ln T' + mx' \frac{h_{\text{vap}}(T') - h_{\text{liq}}(T')}{T'} + \text{cste}$$

$$c_{\text{liq}} \ln T + x \frac{h_{\text{vap}} - h_{\text{liq}}(T)}{T} = c_{\text{liq}} \ln T' + x' \frac{h_{\text{vap}}(T') - h_{\text{liq}}(T')}{T'}$$

$$x' = \left(c_{\text{liq}} \ln \frac{T}{T'} + x \frac{h_{\text{vap}}(T) - h_{\text{liq}}(T)}{T} \right) \frac{T'}{h_{\text{vap}}(T') - h_{\text{liq}}(T')}$$

$$x' = \left(4,18 \times \ln \frac{373}{323} + \frac{1}{1,673} \frac{2\,671,44 - 418,42}{373} \right) \frac{323}{2\,587,42 - 208,96}$$

$$x' = 0,57$$

Machines thermiques

Exercice 11.1 : Moteur (extrait de G2E 2010) *

Le moteur d'une automobile décrit le cycle réversible de Beau de Rochas ci-dessous :

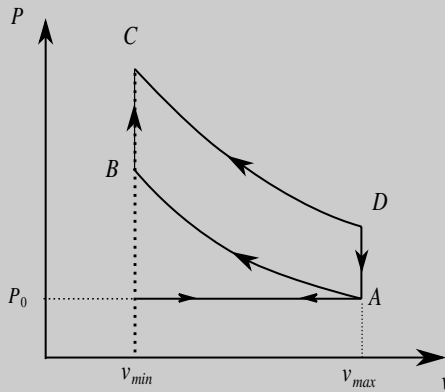


Figure 1

Les transformations AB et CD sont adiabatiques réversibles. On note $a = \frac{V_{\max}}{V_{\min}}$ le taux de compression.

- Déterminer les expressions des transferts thermiques Q_{BC} et Q_{DA} en fonction des températures T_A , T_B , T_C , T_D , et de la capacité thermique C_V du système gazeux.
- Quels sont les signes de Q_{BC} et Q_{DA} ?
- Exprimer le travail total mis en jeu par cycle.
- En déduire le rendement η du moteur en fonction des transferts thermiques puis en fonction des températures.
- Donner les expressions de T_B et T_C en fonction de T_A , T_D , a et γ .
- Montrer que $\eta = 1 - a^{1-\gamma}$.
- Pour avoir le meilleur rendement possible, comment doit-on choisir a ?
- Calculer le rendement pour $a = 9$ et $\gamma = 1,4$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la chaleur reçue par un système au cours d'une transformation isochore ;
- les transformations adiabatiques réversibles ;
- le travail exprimé sur un cycle ;
- le rendement d'un moteur.

L'énoncé ne précise pas la nature du gaz. On est donc amené à supposer le gaz parfait.

Rappels concernant les gaz parfaits : $dU = C_V dT$ et lors d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait avec le rapport γ constant, on peut appliquer la loi de Laplace : $PV^\gamma = \text{cste}$ ou encore : $TV^{\gamma-1} = \text{cste}_2$.



1. Les transformations BC et DA sont isochores. La chaleur reçue par le système au cours d'une transformation isochore s'écrit : $\delta Q = C_V dT$.

En effet, l'expression de la chaleur s'obtient en appliquant le premier principe de la thermodynamique : $dU = \delta Q + \delta W$. Le système est un gaz parfait donc $dU = C_V dT$. La transformation est isochore donc $\delta W = 0$.



En intégrant cette relation, nous trouvons :

$$Q_{BC} = C_V(T_C - T_B)$$

$$Q_{DA} = C_V(T_A - T_D)$$

2. $P_C > P_B$ donc $T_C > T_B$ donc $Q_{BC} > 0$: le gaz reçoit de la chaleur au cours de la transformation BC .

En effet, dans l'état B : $P_B V_{\min} = nRT_B$ et dans l'état C : $P_C V_{\min} = nRT_C$, donc

$$\frac{P_C}{P_B} = \frac{T_C}{T_B}.$$



De la même manière, on montre que $Q_{DA} < 0$: le gaz cède de la chaleur au cours de la transformation DA .

Il n'est pas utile ici de détailler le raisonnement puisqu'il a été fait précédemment.



3. Appliquons le premier principe de la thermodynamique sur le cycle :

$$\Delta U = Q_{BC} + Q_{DA} + W = 0$$

$$\text{Ainsi } W = -(Q_{BC} + Q_{DA}) = C_V(T_B - T_C + T_D - T_A).$$

4. Le rendement du moteur est égal à $\eta = \frac{-W}{Q_{BC}}$.

Le rendement d'un moteur est défini par le rapport entre l'énergie mécanique fournie ($-W$) et l'énergie thermique reçue ($Q_{BC} > 0$).



$$\eta = \frac{Q_{BC} + Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 + \frac{Q_{DA}}{Q_{BC}} = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B}$$

5. Pour faire le lien entre T_A et T_B , on peut appliquer la loi de Laplace sur la transformation AB (adiabatique réversible d'un gaz parfait) : $T_A V_{\max}^{\gamma-1} = T_B V_{\min}^{\gamma-1}$. Ainsi : $T_B = T_A a^{\gamma-1}$.

De la même manière : $T_C V_{\min}^{\gamma-1} = T_D V_{\max}^{\gamma-1}$ et $T_C = T_D a^{\gamma-1}$.

6. On utilise les questions 4 et 5 :

$$\eta = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_C - T_B} = 1 + \frac{T_A - T_D}{T_D a^{\gamma-1} - T_A a^{\gamma-1}} = 1 + \frac{T_A - T_D}{a^{\gamma-1}(T_D - T_A)}$$

$$\eta = 1 - a^{1-\gamma}$$

7. Le rapport γ est toujours supérieur à 1 donc $1 - \gamma < 0$ donc pour que le rendement soit le plus grand possible, il faut que a soit le plus grand possible.

En effet, $a^{1-\gamma}$ est une fonction décroissante de a donc $-a^{1-\gamma}$ est une fonction croissante de a .



$$\eta = 1 - 9^{1-1,14} = 0,58$$

Exercice 11.2. Climatisation d'un local (extrait de ENSTIM 2010) *

Un cycle de Brayton inversé réalise un effet frigorifique. Lors de ce cycle, un gaz est comprimé, refroidi puis détendu. La température de fin de détente étant basse, ce gaz peut être utilisé pour refroidir une enceinte, soit par contact direct (notamment s'il s'agit d'air), soit par l'intermédiaire d'un échangeur.

Ce type de dispositif a été jusqu'à récemment très utilisé dans les avions pour assurer la climatisation des cabines en vol. Il est également utilisé pour climatiser les très grosses installations qui nécessitent de grandes quantités de fluide caloporteur.

Un cycle de Brayton inversé est formé de deux adiabatiques et de deux isobares. Il est supposé réversible et décrit par de l'air (assimilé à un gaz parfait). Dans cet exercice, on considérera une mole d'air parcourant le cycle. On appelle γ le rapport des capacités thermiques à pression et volume constants.

- 1 \rightarrow 2 : compression adiabatique réversible faisant passer le gaz de la pression P_1 à la pression P_2 ;
- 2 \rightarrow 3 : compression isobare ;
- 3 \rightarrow 4 : détente adiabatique réversible redonnant la pression P_1 au gaz ;
- 4 \rightarrow 1 : retour isobare au point 1.

1. Tracer dans un diagramme de Clapeyron (ou diagramme P, V) le cycle de Brayton inversé. Justifier le fait qu'il soit adapté pour décrire un climatiseur.
2. Justifier sans calcul lourd le fait que la transformation $2 \rightarrow 3$ s'accompagne d'un refroidissement.
3. Pour les quatre transformations du gaz envisagées, exprimer le transfert thermique associé en fonction de R (constante du gaz parfait) et des températures T_i ($i = 1, 2, 3$ ou 4) nécessaires.
4. Soit e l'efficacité du climatiseur. Définir e puis l'exprimer en fonction des transferts thermiques des différentes transformations du cycle.
5. On pose $a = \frac{P_2}{P_1}$, appelé rapport de compression du cycle. Exprimer de nouveau e uniquement en fonction de a et de γ .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la chaleur reçue par un système au cours d'une transformation isobare ;
- les transformations adiabatiques réversibles ;
- le travail exprimé sur un cycle ;
- le rendement d'un moteur.

Rappels concernant les gaz parfaits : $dU = C_V dT$; $dH = C_P dT$ et lors d'une transformation adiabatique réversible d'un gaz parfait avec le rapport γ constant, on peut appliquer la loi de Laplace : $PV^\gamma = \text{cste}$ ou encore : $TV^{\gamma-1} = \text{cste}_2$.



1. La transformation $1 \rightarrow 2$ est une compression adiabatique réversible d'un gaz parfait avec rapport γ constant, son équation dans le diagramme de Clapeyron est $P = \frac{\text{cste}}{V^\gamma}$; le volume diminue et la pression augmente.

Ainsi $P_1 < P_2$ et $V_1 > V_2$.

La transformation $2 \rightarrow 3$ est une compression isobare donc $P_2 = P_3$ et $V_2 > V_3$.

La transformation $3 \rightarrow 4$ est une détente donc $V_4 > V_3$ et $P_4 = P_1 < P_3 = P_2$.

On peut alors placer les différents points dans le diagramme de Clapeyron suivant :

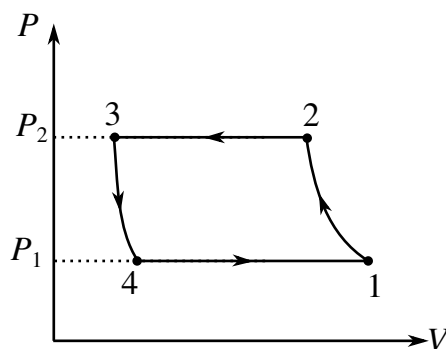


Figure 2

Le cycle thermodynamique dans le diagramme (P, V) est parcouru dans le sens anti-horaire (ou trigonométrique), il s'agit donc bien d'un récepteur.

2. La transformation $2 \rightarrow 3$ est une compression isobare donc $P = \text{cste}$, il s'agit d'un gaz parfait, ainsi $P = \frac{RT}{V} = \text{cste} \Rightarrow \frac{T}{V} = \text{cste}'$. Lors de la compression V diminue donc T diminue également, il s'agit bien d'un refroidissement.

3. Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont des compressions adiabatiques ainsi : $Q_{1 \rightarrow 2} = Q_{3 \rightarrow 4} = 0$.

Les transformations $2 \rightarrow 3$ et $4 \rightarrow 1$ sont isobares donc $\Delta H = Q$ (voir **point méthode** de l'exercice 9.1.).

Par ailleurs, l'air est considéré comme un gaz parfait ; d'après la 2^e loi de Joule, il vient que $dH = C_P dT$ ainsi :

$$\Delta H_{2 \rightarrow 3} = Q_{2 \rightarrow 3} = C_P(T_3 - T_2) \Leftrightarrow Q_{2 \rightarrow 3} = \frac{R}{\gamma - 1}(T_3 - T_2)$$

$$\Delta H_{4 \rightarrow 1} = Q_{4 \rightarrow 1} = C_P(T_1 - T_4) \Leftrightarrow Q_{4 \rightarrow 1} = \frac{R}{\gamma - 1}(T_1 - T_4)$$

4. Par définition :

$$e = \frac{\text{grandeur utile}}{\text{grandeur dépensée}}$$

Le rôle d'un climatiseur est de refroidir et on dépense le travail W_{cycle} (électrique) fourni à la machine réceptrice lors du cycle. Le refroidissement a lieu au contact de la source froide, c'est-à-dire avec le transfert thermique $Q_{4 \rightarrow 1}$. L'efficacité s'écrit donc :

$$e = \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{W_{\text{cycle}}}$$

D'après le principe de la thermodynamique appliqué à l'air dans la machine sur l'ensemble d'un cycle, on a $\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W_{\text{cycle}} + Q_{\text{cycle}}$.

$$(W_{\text{cycle}} + Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1} = 0) \Leftrightarrow (W_{\text{cycle}} = -(Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1}))$$

Par conséquent l'efficacité s'exprime :

$$e = \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{W_{\text{cycle}}} = \frac{Q_{4 \rightarrow 1}}{-(Q_{2 \rightarrow 3} + Q_{4 \rightarrow 1})}$$

5. En utilisant les résultats des questions 3 et 4, on peut écrire :

$$e = \frac{T_1 - T_4}{-(T_3 - T_2 + T_1 - T_4)} = \frac{1}{\frac{T_2 - T_3}{T_1 - T_4} - 1}$$

Les transformations $1 \rightarrow 2$ et $3 \rightarrow 4$ sont des compressions adiabatiques réversibles d'un gaz parfait, on peut donc appliquer la loi de Laplace : $T_1^\gamma P_1^{\gamma-1} = T_2^\gamma P_2^{\gamma-1}$ et $T_3^\gamma P_3^{\gamma-1} = T_4^\gamma P_4^{\gamma-1}$.

De plus, $P_2 = P_3$, $P_4 = P_1$ et $a = \frac{P_2}{P_1}$; en combinant les différentes relations, il vient :

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_1 \left(\frac{1}{a} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_1 a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

$$T_3 = T_4 \left(\frac{P_4}{P_3} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_4 \left(\frac{P_1}{P_2} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_4 \left(\frac{1}{a} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} = T_4 a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}$$

En remplaçant dans l'expression de e :

$$e = \frac{1}{\frac{T_1 a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - T_4 a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}}}{T_1 - T_4} - 1} = \frac{1}{a^{\frac{1-\gamma}{\gamma}} - 1}$$

Exercice 11.3. Machine thermique avec pseudo-source (extrait de ENSTIM 2006) **

Soit un baromètre, assimilé à un corps solide de capacité calorifique C , initialement à la température T_1 . On dispose d'un lac dont la température T_0 est constante, avec $T_1 > T_0$. Le baromètre et le lac sont considérés comme des sources de chaleur à partir desquelles on fabrique un moteur dans lequel le système (fluide) effectue des cycles élémentaires réversibles.

Au cours d'un cycle élémentaire, la température du baromètre passe de la valeur T (comprise entre T_1 et T_0) à la température $T + dT$. On note δQ_B et δQ_L les transferts thermiques échangés par la machine avec le local et avec le lac, et δW le travail du moteur fourni au cours d'un cycle.

1. Faire une représentation schématique du moteur en précisant les signes des échanges énergétiques au cours d'un cycle élémentaire.
2. Quelle relation a-t-on entre δW , δQ_B et δQ_L ?
3. Quelle relation a-t-on entre δQ_B , δQ_L , T et T_0 ?
4. Le moteur s'arrête de fonctionner lorsque la température du local atteint la valeur T_0 . Exprimer alors les valeurs de Q_B , Q_L en fonction de T_1 et T_0 .
5. Déterminer le travail W délivré par la machine au cours d'un cycle.
6. Définir le rendement de ce moteur en fonction de W et Q_B , puis exprimer ce rendement en fonction de C , T_1 et T_0 .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- étudier une machine ditherme dont une source voit sa température varier ;
- appliquer le premier principe différentiel (sur une transformation élémentaire).

Ici la température d'une des sources n'est pas constante, il ne faut surtout pas appliquer le premier principe intégral ($\Delta U = W + Q$) mais le premier principe différentiel.



1. On peut schématiser le moteur de la sorte :

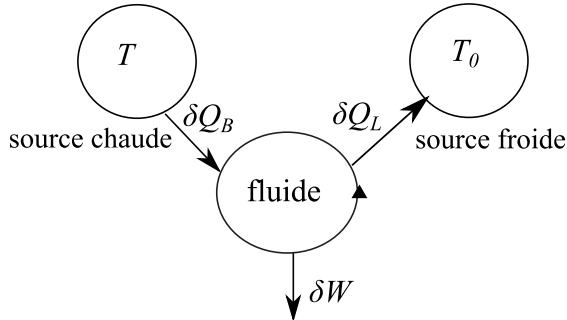


Figure 3

Dans un moteur, le système reçoit de la chaleur de la part de la source chaude $\delta Q_B > 0$, en cède à la source froide $\delta Q_L < 0$ et fournit du travail au milieu extérieur $\delta W < 0$.

2. On applique le premier principe différentiel au système fermé machine sur un cycle élémentaire :

$$dU_{\text{cycle}} = 0 = \delta W + \delta Q_B + \delta Q_L$$

3. On applique le second principe différentiel au système fermé « fluide » sur un cycle :

$$dS_{\text{cycle}} = 0 = \delta S_e + \delta S_c$$

La transformation cyclique est réversible d'où : $\delta S_c = 0$

Et l'entropie d'échange avec les différentes sources est égale à :

$$\delta S_e = \delta S_{e,\text{local}} + \delta S_{e,\text{lac}} = \frac{\delta Q_B}{T} + \frac{\delta Q_L}{T_0}$$

Par conséquent :

$$\frac{\delta Q_B}{T} + \frac{\delta Q_L}{T_0} = 0$$

4. Il est plus facile de calculer la quantité de chaleur échangée par la source dont on connaît la capacité calorifique.

Ainsi : $\delta Q_B = -\delta Q_{\text{air du local}} = -C dT$

En intégrant entre T_1 et T_0 , il vient : $Q_B = \int_{T_1}^{T_0} -C dT = -C(T_0 - T_1)$.

D'après la question précédente, on a :

$$\delta Q_L = -T_0 \frac{\delta Q_B}{T} = CT_0 \frac{dT}{T}$$

En intégrant entre T_1 et T_0 , il vient :

$$Q_L = \int_{T_1}^{T_0} CT_0 \frac{dT}{T} = CT_0 \int_{T_1}^{T_0} \frac{dT}{T}$$

$$Q_L = CT_0 \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

5. D'après le premier principe appliqué au système fermé machine sur un cycle :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W + Q_B + Q_L$$

$$W = -(Q_B + Q_L) = C(T_0 - T_1) - CT_0 \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

6. Par définition : $\eta = \frac{\text{grandeur utile}}{\text{grandeur dépensée}}$. Pour un moteur, son rôle est de fournir un travail et on dépense ce que l'on a prélevé à la source chaude lors du cycle. Par conséquent, le rendement s'exprime :

$$\eta = \frac{W_{\text{cycle}}}{Q_B}$$

D'après le principe de la thermodynamique appliqué à la machine sur l'ensemble d'un cycle, on a :

$$\Delta U_{\text{cycle}} = 0 = W_{\text{cycle}} + Q_B + Q_L$$

Par conséquent, le rendement s'exprime :

$$\eta = 1 + \frac{Q_L}{Q_B}$$

D'après la question précédente, on a :

$$\eta = 1 + \frac{T_0}{T_1 - T_0} \ln\left(\frac{T_0}{T_1}\right)$$

Exercice 11.4. Réfrigérateur (d'après CCP 2009) ***

Un réfrigérateur fonctionne en utilisant la chaleur échangée par un fluide (le fréon) avec le milieu extérieur lors de changement d'état. Une masse $m = 1 \text{ g}$ de fluide subit les transformations suivantes :

- Transformation AB : au point A , le fluide se trouve sous forme de vapeur saturée à $P_2 = 10,0 \text{ bars}$ et $T_2 = 300 \text{ K}$. À pression constante, on effectue tout d'abord une liquéfaction jusqu'au point A' (liquide saturant), puis le liquide est refroidi jusqu'au point B : $T_B = 290 \text{ K}$.
- Transformation BC : détente adiabatique et isenthalpique jusqu'en C ($P_1 = 2,50 \text{ bars}$ et $T_1 = 260 \text{ K}$) où le système est en équilibre liquide-vapeur. On note m_{vC} la masse de vapeur en C .
- Transformation CD : vaporisation partielle à température et pression constantes jusqu'en D . Le système est encore en équilibre liquide-vapeur. On note m_{vD} la masse de vapeur en D .
- Transformation DA : compression adiabatique réversible

Données :

Pression et température	Enthalpie massique du fréon liquide ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Enthalpie massique du fréon vapeur ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$)	Entropie massique du fréon liquide ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	Entropie massique du fréon vapeur ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)
$P_1 = 2,50 \text{ bars}$ $T_1 = 260 \text{ K}$	$h_{\ell 1} = 100$	$h_{v 1} = 1,40 \cdot 10^3$	$s_{\ell 1} = 0,50$	$s_{v 1} = 5,50$
$P_2 = 10,0 \text{ bars}$ $T_2 = 300 \text{ K}$	$h_{\ell 2} = 300$	$h_{v 2} = 1,50 \cdot 10^3$	$s_{\ell 2} = 1,00$	$s_{v 2} = 5,50$

Capacité thermique massique du fréon liquide (supposée constante) :

$$c_\ell = 5,00 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$$

1. Dans le cas d'un réfrigérateur domestique, qu'utilise-t-on en pratique comme source chaude ? source froide ?
2. Représenter le cycle étudié dans le diagramme de Clapeyron.
3. Exprimer l'entropie S_A du système au point A et celle S_D au point D en fonction de $s_{\ell 1}$, $s_{v 1}$, $s_{v 2}$, m et m_{vD} .
4. En utilisant les propriétés de la transformation DA , déterminer l'expression de m_{vD} . Faire l'application numérique.
5. En exprimant de deux façons la chaleur reçue par le système au cours de la transformation $A'B$, exprimer l'enthalpie H_B au point B en fonction de $h_{\ell 2}$, m , c_ℓ , T_B et T_2 .

6. Exprimer l'enthalpie H_C au point C en fonction de $h_{\ell 1}$, h_{v1} , m et m_{vC} .
7. En utilisant les propriétés de la transformation BC , déterminer l'expression de m_{vC} . Faire l'application numérique.
8. Exprimer l'enthalpie H_D au point D en fonction de $h_{\ell 1}$, h_{v1} , m et m_{vD} .
9. À l'aide des questions précédentes, exprimer puis calculer les quantités de chaleur reçues par le système au cours des différentes transformations : Q_{AB} , Q_{BC} , Q_{CD} et Q_{DA} .
10. Exprimer et calculer le travail total W mis en jeu par cycle.
11. Définir l'efficacité du cycle et donner sa valeur.

Cet exercice permet d'étudier les points suivants :

- le diagramme de Clapeyron avec changement d'état ;
- le caractère additif des fonctions d'état entropie et enthalpie ;
- la chaleur reçue par un système au cours de transformations isobares ;
- le travail exprimé sur un cycle ;
- l'efficacité d'un réfrigérateur.



1. La source chaude pour un réfrigérateur domestique est la pièce dans laquelle il se situe et la source froide est l'intérieur du réfrigérateur.

Un réfrigérateur permet de prélever de la chaleur à la source froide ($Q_f > 0$) pour la céder à la source chaude ($Q_c < 0$) et pour cela, il doit recevoir de l'énergie ($W > 0$).



2. Le cycle est le suivant dans le diagramme de Clapeyron :

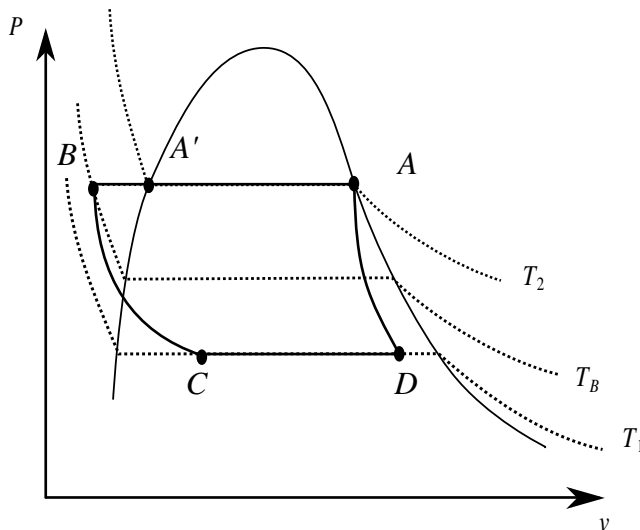


Figure 4

Dès qu'il y a un changement d'état, on fait figurer sur le diagramme de Clapeyron la courbe de saturation et autant d'isothermes d'Andrews que l'énoncé introduit de températures.

AA' est une vaporisation totale (l'énoncé précise que le système est constitué de liquide saturant au point B) : on franchit le palier de changement d'état.

$A'B$ est un refroidissement isobare : on change d'isothermes d'Andrews en gardant la pression constante.

C est sur le palier de changement d'état à la température T_1 (l'énoncé précise qu'en C , on est à l'équilibre liquide vapeur). Pour atteindre D , le système est partiellement vaporisé : D se situe un peu plus loin sur le palier. Il suffit ensuite de joindre par une courbe B à C et D à A .



3. Au point A , le système est constitué de vapeur saturante : $S_A = ms_{v2}$. Au point D , le système est constitué de liquide et de vapeur. Or, l'entropie est une fonction d'état additive, on peut donc écrire :

$$S_D = m_{\ell D}s_{\ell 1} + m_{vD}s_{v1} = (m - m_{vD})s_{\ell 1} + m_{vD}s_{v1}$$

4. DA est une transformation adiabatique réversible. Elle est donc isentropique : $S_A = S_D$.

En effet, appliquons le second principe : $\Delta S = S_e + S_c$ où S_e est l'entropie d'échange, nulle si la transformation est adiabatique, et S_c l'entropie créée, nulle si la transformation est réversible. Nous avons ainsi $\Delta S = 0$: l'entropie est constante, la transformation est isentropique.



$$ms_{v2} = (m - m_{vD})s_{\ell 1} + m_{vD}s_{v1}$$

$$m(s_{v2} - s_{\ell 1}) = m_{vD}(s_{v1} - s_{\ell 1})$$

$$m_{vD} = m \frac{s_{v2} - s_{\ell 1}}{s_{v1} - s_{\ell 1}} = 1 \times \frac{5 - 5,05}{5,5 - 0,5} = 0,9 \text{ g}$$

5. $A'B$ est un refroidissement isobare d'un liquide :

$$Q_{A'B} = \Delta H_{A'B} = mc_{\ell}(T_B - T_2)$$

Au cours d'une transformation isobare, quelle que soit la nature du système, le premier principe permet d'écrire : $Q_P = \Delta H$. Pour une phase condensée, $\Delta H = C\Delta T$.



On peut ainsi écrire : $H_B - H_{A'} = mc_{\ell}(T_B - T_2)$.

Au point A' , le système est constitué de liquide saturant : $H_{A'} = mh_{\ell 2}$.

Ainsi : $H_B = mh_{\ell 2} + mc_{\ell}(T_B - T_2)$.

6. Au point C , le système est constitué de liquide et de vapeur. Or, l'enthalpie est une fonction d'état extensive, on peut donc écrire :

$$H_C = m_{\ell C}h_{\ell 1} + m_{vC}h_{v1} = (m - m_{vC})h_{\ell 1} + m_{vC}h_{v1}$$

BC est une transformation isenthalpique, donc : $H_B = H_C$.

$$mh_{\ell 2} + mc_{\ell}(T_B - T_2) = (m - m_{vC})h_{\ell 1} + m_{vC}h_{v1}$$

$$mh_{\ell 2} + mc_{\ell}(T_B - T_2) - mh_{\ell 1} = (h_{v1} - h_{\ell 1})m_{vC}$$

$$m_{vC} = m \frac{h_{\ell 2} + c_{\ell}(T_B - T_2) - h_{\ell 1}}{h_{v1} - h_{\ell 1}}$$

$$m_{vC} = \frac{300 + 5 \times (290 - 300) - 100}{1\,400 - 100} = \frac{15}{130} = 0,12 \text{ g}$$

8. Par analogie avec la question 6, nous pouvons écrire :

$$H_D = (m - m_{vD})h_{\ell 1} + m_{vD}h_{v1}$$

Il ne faut pas hésiter à faire des analogies. Il est inutile de refaire toute une démarche qui a déjà été détaillée auparavant.



BC et DA sont des transformations adiabatiques : $Q_{BC} = Q_{DA} = 0$.

AB et CD sont des transformations isobares, donc

$Q_{AB} = \Delta H_{AB} = H_B - H_A$ et $Q_{CD} = \Delta H_{CD} = H_D - H_C$.

Au point A , le système est constitué de vapeur saturante : $H_A = mh_{v2}$.

$$Q_{AB} = mh_{\ell 2} + mc_{\ell}(T_B - T_2) - mh_{v2}$$

$$Q_{AB} = 1 \times 300 + 5(290 - 300) - 1\,500 = -1\,250 \text{ J}$$

$Q_{AB} < 0$: le fréon cède de la chaleur à la source chaude.

$$Q_{CD} = (m - m_{vD})h_{\ell 1} + m_{vD}h_{v1} - ((m - m_{vC})h_{\ell 1} + m_{vC}h_{v1})$$

$$Q_{CD} = (m_{vC} - m_{vD})h_{\ell 1} + (m_{vD} - m_{vC})h_{v1}$$

$$Q_{CD} = (m_{vC} - m_{vD})(h_{\ell 1} - h_{v1})$$

$$Q_{CD} = \left(\frac{15}{130} - \frac{4,5}{5} \right) \times (100 - 1\,400) = 1\,020 \text{ J}$$

$Q_{CD} > 0$: le fréon reçoit de la chaleur de la part de la source froide.

Appliquons le premier principe au cycle :

$$\Delta U = Q_{AB} + Q_{CD} + W$$

Donc $W = -(Q_{AB} + Q_{CD}) = -(1\,250 + 1\,020) = 230 \text{ J}$.

Le fréon reçoit du travail : le cycle est récepteur.

11. L'efficacité du réfrigérateur est égale à $e = \frac{Q_{CD}}{W}$.

L'efficacité d'un récepteur est définie par le rapport entre la grandeur utile (on souhaite refroidir l'intérieur du réfrigérateur donc le fréon doit recevoir de la chaleur de la part de l'intérieur du réfrigérateur) et la grandeur dépensée (ici le W).



$$e = \frac{1\,020}{230} = 4,4$$

Contrairement à un rendement, une efficacité peut être supérieure à 1.

$$V_{\max} = \sqrt{2g(H+L) + \frac{mg^2}{k}}$$

$$mg(H+L) = \frac{mV_{\max}^2}{2} + \frac{k\Delta x^2}{2} - mg\Delta x$$

$$mg = k\Delta x$$

$$mV_0 = (M+m)U; \quad U = \frac{mV_0}{M+m}$$

Optique

$$\alpha = \pm \arccos a + 2\pi n$$

$$\vec{a} + \vec{b} + \vec{c} + \vec{d} = \vec{p}$$

$$A = \frac{mg}{k} \sqrt{1 + \frac{k}{M+m} \left(\frac{V_0}{g}\right)^2}$$

$$\Delta z = mg/k$$

$$(M+m)g \pm \sqrt{[kx_0 - (M+m)g]^2 + k(M+m)U^2}$$

$$mV_0 = (M+m)$$

$$A = (v \dots) / (M+m)U^2 \quad kx_0^2$$

Réfraction. Réflexion. Stigmatisme

Exercice 12.1. Épingle dans l'eau (d'après ATS 2008) *

On note n l'indice de réfraction de l'eau. On donne $n = 1,3$.

1. On considère un dioptre plan horizontal séparant de l'air (indice 1,0) au-dessus et de l'eau (indice n) au-dessous. Un rayon lumineux arrive de haut en bas sur le dioptre avec une incidence i . Représenter le rayon réfracté dans l'eau et donner la relation entre l'angle de réfraction r et l'angle i .

2. On plante une épingle au centre d'un bouchon de liège en forme de disque de rayon a (on ne se préoccupera pas de son épaisseur). On fait flotter le bouchon sur l'eau, l'épingle vers le bas. Le bouchon de liège s'enfonce d'une profondeur négligeable dans l'eau. L'épingle dépasse du bouchon d'une hauteur h . On se reportera à la figure ci-dessous :

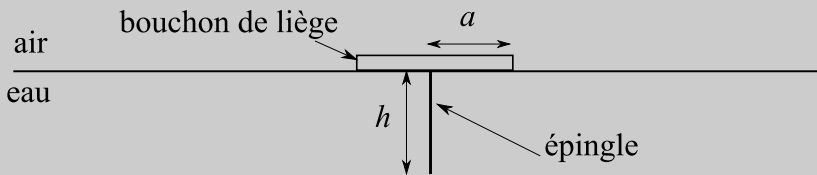


Figure 1

On observe depuis un point situé au-dessus de l'eau. Si la longueur h n'est pas trop grande, on constate qu'il est impossible de voir l'épingle, quelle que soit la position de l'observateur au-dessus de l'eau. Expliquer le phénomène.

3. Calculer la longueur maximale h_0 de h pour que l'épingle soit absolument invisible depuis l'air. Le rayon du disque vaut $a = 3,0$ cm.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la réfraction lorsqu'on passe d'un milieu moins réfringent (air) vers un milieu plus réfringent (eau) ;
- le phénomène de réflexion totale quand le rayon passe d'un milieu plus réfringent (eau) à un milieu moins réfringent (air) ;
- les lois de la réfraction.



1. D'après la loi de la réfraction de Snell-Descartes : $\sin(i) = n \sin(r)$ (voir figure 2).

Cette loi ne constitue que la seconde partie des lois de la réfraction de Snell-Descartes. La première loi stipule que le rayon réfracté et le rayon incident sont dans le même plan (ainsi, les schémas réalisés dans le plan de la feuille à 2 dimensions sont suffisants).



Comme $n > 1,0$, nous avons $i > r$: le rayon lumineux passe d'un milieu moins réfringent vers un milieu plus réfringent : il se rapproche de la normale.

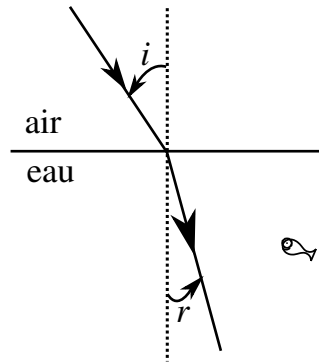


Figure 2

2. L'épingle est une source secondaire. Un observateur situé dans l'air voit l'épingle si un rayon issu de la tête de l'épingle vient frapper son œil, comme c'est le cas ci-dessous avec le rayon d'incidence i_1 :

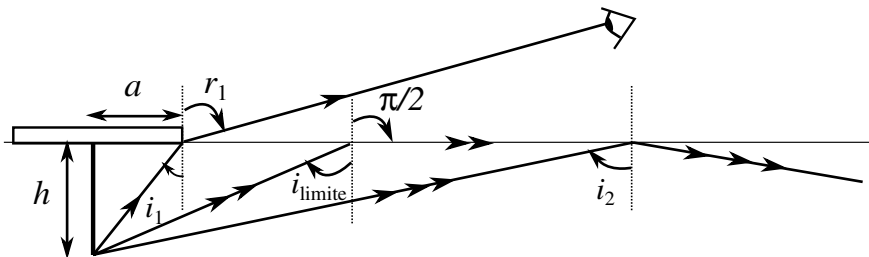


Figure 3

Or les rayons provenant de l'épingle vont d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent : l'angle réfracté est plus grand que l'angle incident et pour i_{limite} , nous avons la réfraction rasante.

Si l'angle d'incidence est supérieur à i_{limite} (cas de i_2), le rayon est réfléchi.

On ne verra pas l'épingle lorsque tous les rayons issus de la tête de l'épingle subiront le phénomène de réflexion totale, ce phénomène peut être observé si les rayons provenant de l'épingle sont trop inclinés :

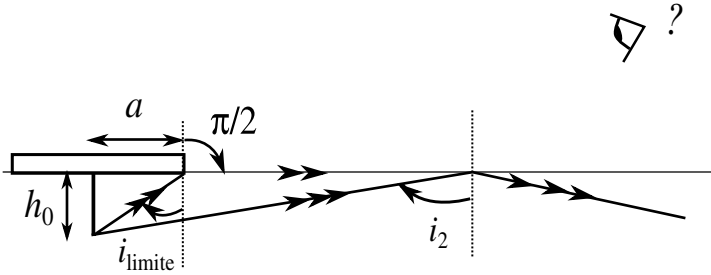


Figure 4

3. D'après la figure précédente, tous les rayons sont réfléchis lorsque le rayon venant frôler le bord du bouchon de liège a pour angle d'incidence i_{limite} .

D'après la loi de la réfraction : $n \sin(i_{\text{limite}}) = \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = 1$.

D'après la figure : $\tan(i_{\text{limite}}) = \frac{a}{h_0}$.

$$h_0 = \frac{a}{\tan(i_{\text{limite}})} = a \frac{\cos(i_{\text{limite}})}{\sin(i_{\text{limite}})} = a \frac{\sqrt{1 - \sin^2 i_{\text{limite}}}}{\sin(i_{\text{limite}})} = an\sqrt{1 - \frac{1}{n^2}}$$

$$h_0 = a\sqrt{n^2 - 1} = 3,0 \times \sqrt{1,3^2 - 1} = 2,5 \text{ cm}$$

Exercice 12.2. Réfractomètre de Pulfrich (d'après ATS 2008) *

On cherche à mesurer l'indice de réfraction de l'eau par le principe du réfractomètre de Pulfrich. On dépose une goutte d'eau sur la face supérieure d'un prisme d'angle au sommet 90° . On éclaire cette goutte d'eau en lumière monochromatique en prenant bien soin qu'elle soit aussi éclairée en incidence rasante. À l'aide d'un oculaire, on observe derrière l'autre face du prisme.

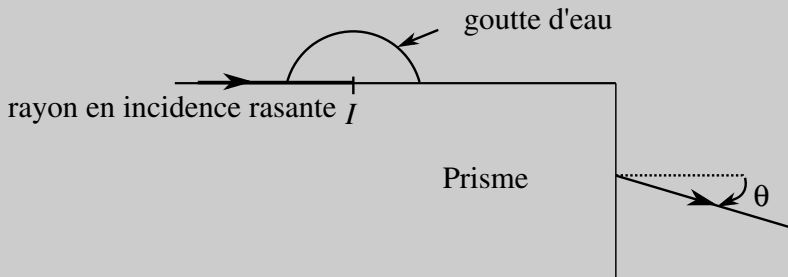


Figure 5

L'indice de réfraction du verre constituant le prisme est $N = 1,625$. Il est suffisamment élevé pour être supérieur à celui de l'eau. On note n l'indice de réfraction de l'eau, on prendra I comme valeur pour l'indice optique de l'air.

1. Dessiner la marche du rayon lumineux se réfractant en I en justifiant.
2. On est capable de mesurer l'angle θ du rayon émergent correspondant au rayon d'incidence rasante. Exprimer $\sin \theta$ en fonction de n et N . On mesure $\theta = 69^\circ$. En déduire l'indice de réfraction de l'eau.
3. Quelle est la valeur minimale de l'indice de réfraction d'un liquide qu'on peut mesurer avec ce réfractomètre ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la réfraction lorsqu'on passe d'un milieu moins réfringent (eau) vers un milieu plus réfringent (prisme) ;
- le phénomène de réflexion totale quand le rayon passe d'un milieu plus réfringent (prisme) à un milieu moins réfringent (air) ;
- les lois de la réfraction.



1. Lorsque le rayon passe de l'eau au prisme, il se rapproche de la normale car il va d'un milieu moins réfringent vers un milieu plus réfringent. Ensuite, au niveau du dioptre prisme/air, le rayon s'écarte de la normale puisqu'il passe d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent.

Tout se justifie à partir de la loi de la réfraction de Snell-Descartes : $\sin(i) = n \sin(r)$ (voir l'exercice 12.1).

Nous pouvons remarquer que le rayon en incidence normale arrive tout d'abord sur le dioptre sphérique constitué de la goutte d'eau, mais qu'il n'est pas dévié car arrivant selon la normale de ce dioptre.

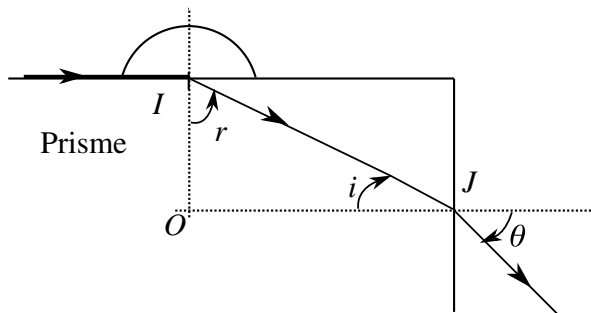


Figure 6

2. Au point I , la loi de réfraction permet d'écrire : $n \sin\left(\frac{\pi}{2}\right) = N \sin(r)$ et au point J : $N \sin(i) = \sin(\theta)$.



Les angles de réfraction et de réflexion sont par définition orientés de la normale aux dioptries vers le rayon lumineux. Ici r et i ne sont pas orientés dans le même sens ; cependant, en changeant de convention entre les deux points I et J , ils seront considérés positifs.



Dans le triangle OIJ , nous pouvons écrire : $\pi = r + \frac{\pi}{2} + i$ donc $i = \frac{\pi}{2} + r$.

$$\text{Ainsi, } \sin(i) = \sin\left(\frac{\pi}{2} + r\right) = \cos(r) = \sqrt{1 - \sin^2 r} = \sqrt{1 - \left(\frac{n}{N}\right)^2}.$$

$$\text{Ainsi, } \sin(i) = \sin\left(r - \frac{\pi}{2}\right) = \cos(r) = \sqrt{1 - \sin^2 r} = \sqrt{1 - \left(\frac{n}{N}\right)^2}.$$

La loi de la réfraction au point J devient : $N\sqrt{1 - \left(\frac{n}{N}\right)^2} = \sin(\theta)$.

$$\sin(\theta) = \sqrt{N^2 - n^2}$$

L'indice de réfraction de l'eau s'en déduit : $n^2 = N^2 - \sin^2\theta$.

$$n = \sqrt{N^2 - \sin^2\theta} = \sqrt{1,625^2 - (\sin(69))^2} = 1,330$$

3. Au point J , on peut rencontrer le phénomène de réflexion totale car le rayon passe d'un milieu plus réfringent à un milieu moins réfringent. S'il y a réflexion totale, on n'observe plus de rayon émergent du prisme et on ne peut plus mesurer d'angle θ . On souhaite donc éviter ce phénomène. Pour cela, l'angle i doit être inférieur à l'angle limite de réfraction i_{lim} , tel que $N \sin(i_{\text{lim}}) = \sin\left(\frac{\pi}{2}\right)$.

$(0 < i < i_{\text{lim}}) \Leftrightarrow (0 < \sin(i) < \sin(i_{\text{lim}}))$ (la fonction sinus est croissante pour des angles compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$). Or on a vu que $\sin(i) = \sqrt{1 - \left(\frac{n}{N}\right)^2}$

et $\sin(i_{\text{lim}}) = \frac{1}{N}$. On observe un rayon émergent si :

$$\begin{aligned} \left(0 < \sqrt{1 - \left(\frac{n}{N}\right)^2} < \frac{1}{N}\right) &\Leftrightarrow (0 < \sqrt{N^2 - n^2} < 1) \\ &\Leftrightarrow (N^2 - n^2 < 1) \Leftrightarrow (N^2 - 1 < n^2) \\ &\Leftrightarrow \sqrt{N^2 - 1} < n \Leftrightarrow \sqrt{1,625^2 - 1} \\ &\Leftrightarrow 1,281 < n \end{aligned}$$

La première inégalité permet d'écrire : $(0 < N^2 - n^2) \Leftrightarrow (n^2 < N^2) \Leftrightarrow (n < N)$. On retrouve la condition sur N donnée par l'énoncé.

Le réfractomètre est couramment employé lors de synthèses organiques après les étapes de purification si le produit final est liquide. Il suffit de connaître la valeur de référence de l'indice optique du composé pur (trouvé dans le Handbook), de mesurer celle du produit obtenu et de comparer. On doit avoir une valeur proche à 10^{-3} près.

Exercice 12.3. Contrôle de pierres précieuses (d'après CCP 2007) **

Un solide transparent d'indice de réfraction n_1 , est plongé dans un liquide transparent d'indice de réfraction n_2 (figure 7). Un faisceau lumineux, en incidence normale, vient éclairer le solide, et après la traversée de celui-ci, illumine un écran situé sous le solide.

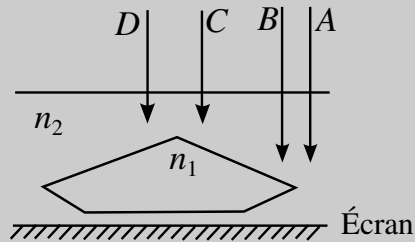


Figure 7

- En reproduisant fidèlement la figure ci-dessus, tracer l'allure du prolongement des rayons réfractés issus de A, B, C et D, jusqu'à l'écran, dans le cas où l'indice de réfraction n_1 est supérieur à n_2 , puis dans le cas où l'indice de réfraction n_2 est supérieur à n_1 . On ne tiendra pas compte des rayons réfléchis. En déduire les zones de plus forte et de plus faible intensité lumineuse sur l'écran.
- Application : un collectionneur de gemmes possède trois petites pierres transparentes et incolores : une moissanite, un zircon et un morceau de verre à fort indice (flint), ainsi qu'un flacon d'iodure de méthylène liquide. Les propriétés physiques de ces quatre substances sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Substance	Masse volumique ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$)	Indice de réfraction
Zircon	4 690	1,95
Moissanite	3 210	2,7
Verre flint	3 740	1,64
Iodure de méthylène	3 330	1,75

Les trois pierres ont été interverties, si bien que leur propriétaire doit conduire une série d'expériences pour les reconnaître.

- a) L'immersion des trois pierres dans l'iodure de méthylène permet de reconnaître immédiatement l'une des trois pierres. Laquelle ?
 b) Les deux pierres restantes sont posées sur un morceau de verre dépoli, recouvertes d'iodure de méthylène, puis éclairées depuis le haut. Un miroir incliné situé sous le verre dépoli permet d'observer le verre dépoli par en dessous (figures 8 et 9).

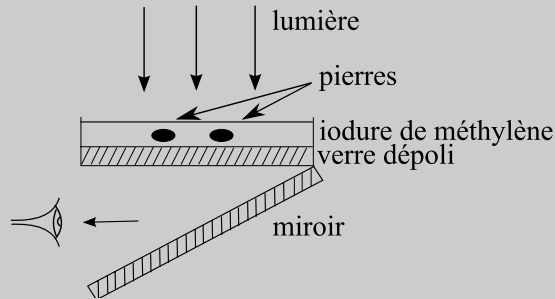


Figure 8

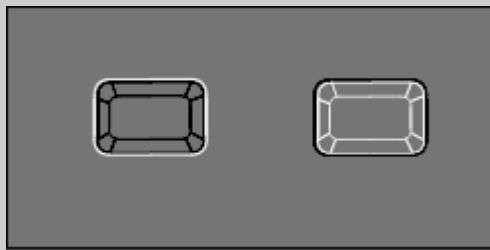


Figure 9

La pierre numéro 1 est entourée d'un contour brillant, et ses arêtes vives sont sombres. La pierre numéro 2 est entourée d'un contour sombre et les arêtes paraissent brillantes. Identifier les pierres numéro 1 et numéro 2.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la réfraction à la traversée de plusieurs dioptries ;
- les lois de la réfraction.



1. Cas $n_1 > n_2$: le rayon lumineux entrant dans la pierre passe d'un milieu moins réfringent vers un milieu plus réfringent : il se rapproche de la normale. Le rayon lumineux sortant de la pierre passe d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent : il s'éloigne de la normale (nous supposons que l'angle d'incidence est suffisamment faible : il n'y a pas de réflexion totale).

Sur le schéma de la figure 10 n'est représenté que le rayon issu de D . On met ainsi bien en évidence les différentes réfractions. Sur les autres figures, nous ne ferons figurer que les rayons lumineux sans préciser les angles pour plus de clarté.

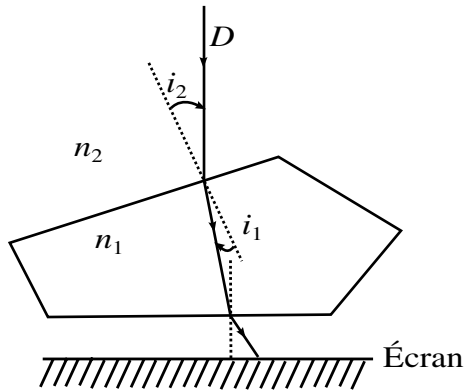


Figure 10

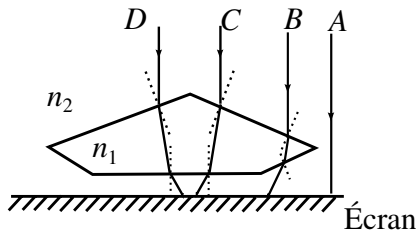


Figure 11

Les rayons sortant de la pierre se concentrent au centre. On a donc une zone de plus forte intensité lumineuse sur l'écran au centre du solide et une zone de plus faible intensité sur les bords entre A et B.

Cas $n_1 < n_2$: nous avons donc $i_1 > i_2$, le rayon lumineux passe d'un milieu plus réfringent vers un milieu moins réfringent : il s'éloigne de la normale.

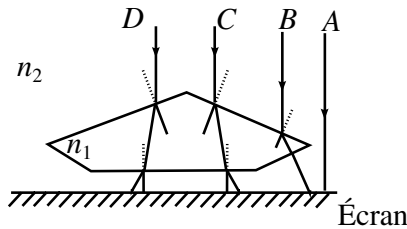


Figure 12

On a donc une zone de plus faible intensité lumineuse sur l'écran au centre du solide et une zone de plus forte intensité sur les bords entre A et B.

2. a) D'après le tableau, on constate que la moissanite a une masse volumique plus faible que celle de l'iodure de méthylène. Par conséquent, c'est la seule qui flotte dans l'iodure de méthylène.

b) D'après les résultats de la question 1 et les données du tableau : la pierre numéro 1, avec une zone centrale sombre et des contours brillants, satisfait au cas $n_1 < n_2$ avec $n_2 = 1,75$ (iodure de méthylène) et $n_1 = 1,64$ pour le verre flint.

La pierre numéro 2, avec une zone centrale brillante et des contours sombres, satisfait au cas $n_1 > n_2$ avec $n_2 = 1,75$ (iodure de méthylène) et $n_1 = 1,95$ pour le zircon.

Exercice 12.4. Fibre à saut d'indice (d'après agrégation 2007) **

Une fibre optique est fabriquée à base de verres ou de plastiques supposés transparents et isotropes. La fibre à saut d'indice est constituée d'un cœur cylindrique homogène de rayon r_1 , d'indice n_1 et d'axe (Oz), et d'une gaine cylindrique d'indice n_2 entourant le cœur et de même axe.

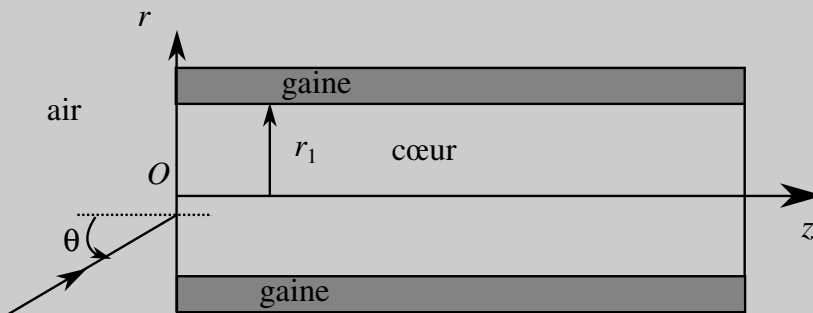


Figure 13

On introduit $\Delta = \frac{n_1^2 - n_2^2}{2n_1^2}$. Dans la pratique, n_1 et n_2 ont des valeurs très voisines, et $|\Delta| \approx 10^{-2}$. On considère, dans l'air d'indice 1, un rayon incident dont le plan d'incidence contient l'axe (Oz), et qui arrive sur l'entrée de la fibre avec une incidence θ .

1. Comment faut-il choisir n_1 et n_2 pour que la lumière soit guidée, c'est-à-dire pour que la réflexion totale puisse se produire ?

2. Montrer alors que, si θ reste inférieur à un angle θ_{\max} , un rayon peut être guidé dans le cœur. On appelle ouverture numérique $O.N.$ la quantité $\sin \theta_{\max}$. Exprimer l' $O.N.$ en fonction de n_1 et Δ . Faire l'application numérique avec $\Delta = 10^{-2}$ et $n = 1,50$.

3. Exprimer le chemin optique dans la fibre optique :

- du rayon incident arrivant selon l'axe (Oz) ;
- d'un rayon incident incliné d'un angle $\theta_i < \theta_{\max}$.

Les chemins optiques seront exprimés en fonction de L , la longueur de la fibre optique, de n_1 et de θ_i .

4. Dédire de la question précédente le temps mis par chacun des rayons pour traverser la fibre optique. On notera c la vitesse de la lumière dans le vide.

5. Exprimer alors l'élargissement temporel Δt défini comme la différence de temps mis par chacun des rayons pour traverser la fibre optique. On donne $L = 10 \text{ m}$, $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et $\theta_i = 8^\circ$. Faire l'application numérique.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la réfraction et le phénomène de réflexion totale ;
- les lois de la réfraction ;
- les deux façons d'exprimer le chemin optique.

Point mathématique : nous utiliserons à plusieurs reprises le fait que sur l'intervalle $\left[0; \frac{\pi}{2}\right]$, la fonction sinus est une fonction croissante. Ainsi :

$$(i_1 < i_2) \Leftrightarrow (\sin(i_1) < \sin(i_2))$$



Définissons tout d'abord différents angles sur un schéma décrivant le parcours d'un rayon lumineux :

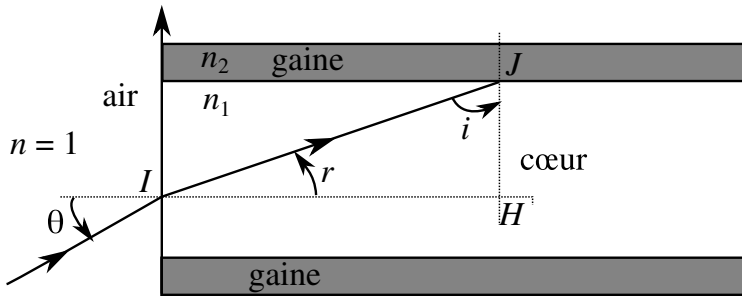


Figure 14

1. Une des conditions pour qu'il y ait réflexion totale en J est que le milieu incident doit être plus réfringent que le milieu émergent : $n_1 > n_2$.

De plus, pour qu'il y ait réflexion totale en J l'angle d'incidence i doit être supérieur à l'angle de réfraction limite i_{lim} .

2. Pour qu'il y ait réflexion totale, $i > i_{\text{lim}}$ où i_{lim} est l'angle limite de réfraction tel que : $\left(n_1 \sin(i_{\text{lim}}) = n_2 \sin\left(\frac{\pi}{2}\right)\right) \Leftrightarrow \left(\sin(i_{\text{lim}}) = \frac{n_2}{n_1}\right)$.

Dans le triangle HIJ , nous pouvons écrire : $\pi = \frac{\pi}{2} + r + i$ donc $i = \frac{\pi}{2} - r$.

$$(i > i_{\text{lim}}) \Leftrightarrow \left(\frac{\pi}{2} - r > i_{\text{lim}}\right) \Leftrightarrow \left(r < \frac{\pi}{2} - i_{\text{lim}}\right) \\ \Leftrightarrow \left(\sin(r) < \sin\left(\frac{\pi}{2} - i_{\text{lim}}\right)\right) \quad (1)$$

$$\sin\left(\frac{\pi}{2} - i_{\text{lim}}\right) = \cos(i_{\text{lim}}) = \sqrt{1 - \sin^2 i_{\text{lim}}} = \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}$$

Par ailleurs, la loi de la réfraction en I donne :

$$\sin(\theta) = n_1 \sin(r) \text{ donc } \sin(r) = \frac{\sin(\theta)}{n_1}.$$

$$(1) \Leftrightarrow \left(\frac{\sin(\theta)}{n_1} < \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}\right) \Leftrightarrow \left(\sin(\theta) < n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}\right)$$

Si θ reste inférieur à un angle θ_{max} , tel que $\sin(\theta_{\text{max}}) = n_1 \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}$, un rayon peut être guidé dans le cœur.

$$O.N. = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = n_1 \sqrt{2\Delta} = 1,5 \times \sqrt{2 \cdot 10^{-2}} = 0,212$$

3. Faisons un schéma :

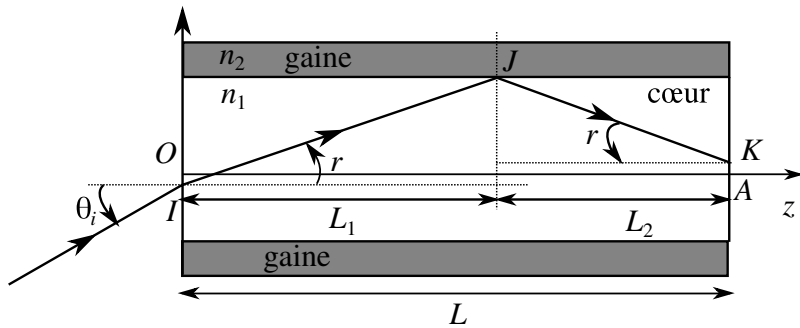


Figure 15

Pour un milieu d'indice optique constant, le chemin optique d'un rayon parcourant une distance D pour aller d'un point A à un point B est $(AB) = n \times D$.



Le rayon arrivant selon l'axe (Oz) n'est pas dévié : il parcourt la distance L , son chemin optique est donc égal à $(OA) = n_1 \times L$.

Le rayon entrant avec un angle $\theta_i < \theta_{\text{max}}$ a pour chemin optique :

$$(IK) = (IJ) + (JK) = n_1 \times IJ + n_1 \times JK \\ = n_1 \times \frac{L_1}{\cos(r)} + n_1 \times \frac{L_2}{\cos(r)}$$

$$(IK) = n_1 \times \frac{L}{\cos(r)}$$

Cette expression est valable quelle que soit la longueur de la fibre, c'est-à-dire quel que soit le nombre de réflexions ayant lieu dans le cœur.

Par ailleurs, la loi de la réfraction en I s'écrit : $\sin(\theta_i) = n_1 \sin(r)$.

$$\cos(r) = \sqrt{1 - \sin^2 r} = \sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta_i)}{n_1}\right)^2}$$

$$(IK) = n_1 \times \frac{L}{\sqrt{1 - \left(\frac{\sin(\theta_i)}{n_1}\right)^2}} = \frac{n_1^2 L}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta_i}}$$

4. Le chemin optique d'un rayon parcourant une distance D pour aller d'un point A à un point B est aussi égal à $(AB) = c \Delta t$ où Δt est le temps mis pour aller de A à B .

Ici : $(OA) = c(\Delta t)_1$ et $(IK) = c(\Delta t)_2$. En utilisant les résultats de la question précédente,

$$(\Delta t)_1 = \frac{n_1 \times L}{c} \text{ et } (\Delta t)_2 = \frac{n_1^2 L}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta_i} c}$$

$$5. \Delta t = |(\Delta t)_1 - (\Delta t)_2| = \left| \frac{n_1 \times L}{c} - \frac{n_1^2 L}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta_i} c} \right|$$

$$= \frac{n_1 \times L}{c} \left| 1 - \frac{n_1}{\sqrt{n_1^2 - \sin^2 \theta_i}} \right|$$

$$\Delta t = \frac{1,50 \times 10}{3 \cdot 10^8} \left| 1 - \frac{1,50}{\sqrt{1,50^2 - (\sin 8)^2}} \right| = 2 \cdot 10^{-10} \text{ s}$$

La fibre optique permet de faire transiter une grande quantité d'informations (Internet très haut débit, signaux sonores et vidéos...) dans un même signal à la vitesse de la lumière. Or, d'après le résultat précédent, on constate que l'impulsion lumineuse, suivant le nombre de réflexions dans la fibre, n'arrive pas au même moment à la sortie. Pour une fibre optique de 10 m de long, l'élargissement temporel n'est que de $2 \cdot 10^{-10}$ s. Cependant, les fibres optiques utilisées, par exemple pour l'échange de données entre les continents européen et américain (câble sous-marin océanique), sont des assemblages de fibres de 50 km de long. Pour éviter que l'élargissement temporel soit gênant (problème de désynchronisation du signal, de lecture du signal), on connecte entre chaque tronçon un petit amplificateur optique pour resynchroniser le signal.

Exercice 12.5. Dioptre plan et lame à faces parallèles (d'après G2E 2007) *

Un dioptre plan sépare deux milieux d'indices respectifs n et n' tels que $n' < n$.

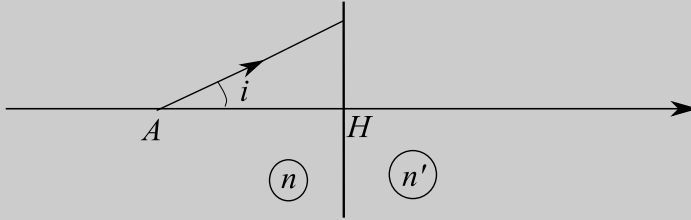


Figure 16

Des rayons sont émis d'un point A , source ponctuelle.

1. Énoncer les conditions de l'approximation de Gauss. Quelles en sont les conséquences ?

On se place désormais dans ces conditions.

2. Par un tracé, déterminer la position de A' , image de A à travers le dioptre.

3. Exprimer $\overline{A'H}$ en fonction des angles d'incidence i , de réfraction i' et de \overline{AH} .

4. Établir la relation de conjugaison entre \overline{AH} , $\overline{A'H}$, n et n' .

L'objet éclaire maintenant une lame à faces parallèles, d'indice n et d'épaisseur e , plongée dans l'air d'indice égal à 1.

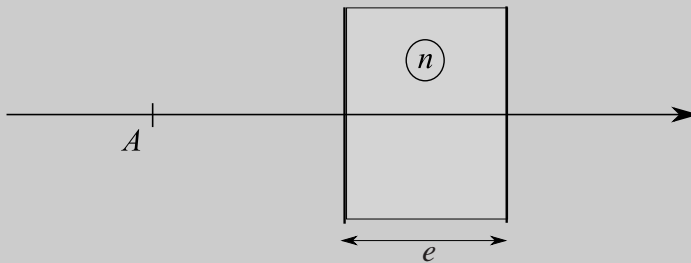


Figure 17

5. Montrer que le déplacement $\overline{AA'}$ où A' est l'image de A à travers la lame s'écrit : $\overline{AA'} = e \left(1 - \frac{1}{n} \right)$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les conditions de l'approximation de Gauss ;
- la détermination d'une relation de conjugaison d'un système optique.



1. Travailler dans l'approximation de Gauss consiste à ne considérer que les rayons faiblement inclinés par rapport à l'axe optique du système et proches de celui-ci (rayons paraxiaux).

Conséquence pratique (la plus importante) : l'intérêt de travailler dans de telles conditions est d'obtenir une image nette d'un objet.

Conséquences mathématiques : Si ces conditions sont vérifiées, on pourra faire l'approximation des petits angles ($\sin(i) \simeq \tan(i) \simeq i$ et $\cos(i) \simeq 1$), notamment dans la loi de Snell-Descartes : $n \sin(i) = n' \sin(i')$ devient $ni = n'i'$.

2. Pour le dioptre plan, nous sommes face à un stigmatisme approché.

Point méthode : pour trouver graphiquement l'image A' d'un point objet A , il faut tracer deux rayons incidents partant de A , tracer leurs émergents puis chercher leur point d'intersection A' (A' peut être obtenu en traçant le prolongement du rayon lumineux). En pratique, on choisit un des deux rayons, de sorte qu'il ne soit pas dévié (rayons « double flèche » de la figure 18).

Traçons deux rayons issus du point objet A et déterminons la position du point image A' par l'intersection ou le prolongement des rayons émergents.

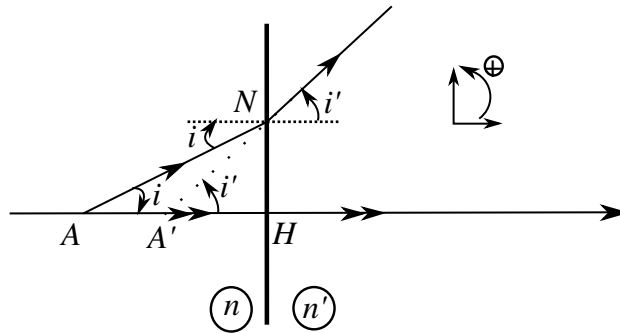


Figure 18

3. Dans le triangle rectangle HAN : $\tan(i) = \frac{\overline{HN}}{\overline{AH}}$.

Dans le triangle rectangle $HA'N$: $\tan(i') = \frac{\overline{HN}}{\overline{A'H}}$.

Les grandeurs sont algébriques et les angles sont orientés. Ici, les angles sont positifs (et compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$) donc $\tan(i) > 0$ et il est préférable de l'exprimer comme un rapport de deux grandeurs positives : \overline{HN} et \overline{AH} .



En combinant les deux relations, il vient : $\overline{AH} \tan(i) = \overline{A'H} \tan(i')$.
 Nous sommes dans les conditions de l'approximation de Gauss donc :

$$\overline{AH} i = \overline{A'H} i' \quad (1)$$

4. La loi de la réfraction de Snell-Descartes dans les conditions de l'approximation de Gauss : $ni = n'i'$ et la relation (1) permettent d'écrire :

$$i = \frac{n'}{n} i' \text{ et } \overline{AH} \frac{n'}{n} i' = \overline{A'H} i' \text{ donc :}$$

$$\frac{\overline{AH}}{n} = \frac{\overline{A'H}}{n'}$$

5. Le système étudié est constitué de deux dioptries, on va le décomposer en deux sous-systèmes pour l'étude, afin d'utiliser les résultats des questions précédentes et on appelle A_1 l'image intermédiaire.

$$A \xrightarrow{\text{Dioptr. 1 } (n_{\text{air}} = 1 \rightarrow n)} A_1 \xrightarrow{\text{Dioptr. 2 } (n \rightarrow n_{\text{air}} = 1)} A'$$

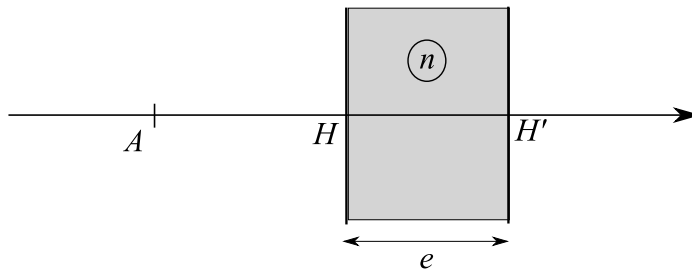


Figure 19

Les points (A, A_1) sont conjugués, donc d'après la question 4, à la traversée du premier dioptre air/verre, on a :

$$\frac{\overline{AH}}{1} = \frac{\overline{A_1H}}{n}$$

Les points (A_1, A') sont conjugués donc : $\frac{\overline{A_1H'}}{n} = \frac{\overline{A'H'}}{1}$.

Pour exprimer le déplacement $\overline{AA'}$, utilisons la relation de Chasles :

$$\overline{AA'} = \overline{AH} + \overline{HH'} + \overline{H'A}$$

$$\overline{AA'} = \frac{\overline{A_1H}}{n} + e - \frac{\overline{A_1H}}{n} = \frac{\overline{A_1H} + \overline{H'A_1}}{n} + e = \frac{\overline{H'H}}{n} + e$$

$$\overline{AA'} = e \left(1 - \frac{1}{n} \right)$$

**Exercice 12.6. Formule de conjugaison d'un miroir
(d'après CCP MP 2007) ***

Un miroir sphérique est une calotte sphérique réfléchissante sur l'une de ses faces. Le centre de la sphère est noté C et le point d'intersection S de la calotte avec l'axe optique est appelé sommet du miroir. On se place dans les conditions de l'approximation de Gauss.

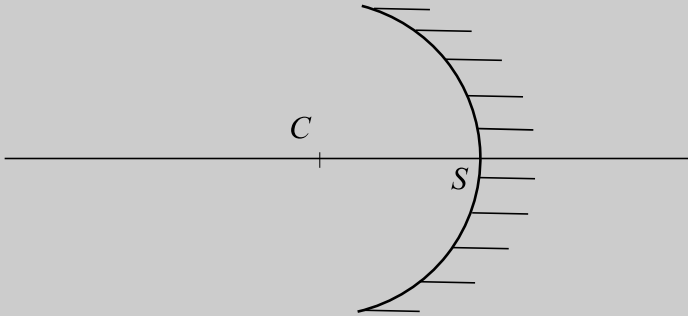


Figure 20

1. Soit un point objet situé à l'infini sur l'axe optique. Par un tracé, déterminer la position de son image. Cette image est-elle réelle ou virtuelle ? Le miroir est-il convergent ou divergent ?

On cherche à déterminer la position de l'image A' d'un point A situé sur l'axe optique. On considère un rayon incident AI issu de A qui se réfléchit en I selon la figure ci-dessous.

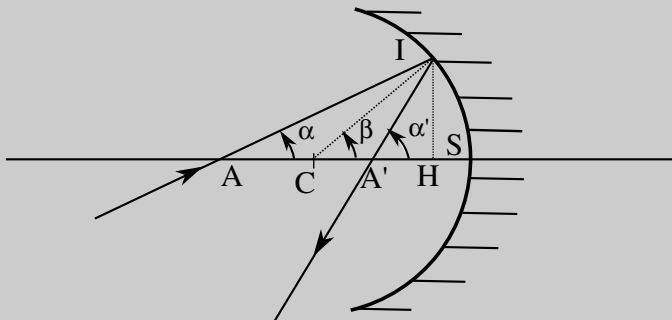


Figure 21

2. Déterminer les relations liant les angles α , α' et β aux grandeurs algébriques \overline{SA} , $\overline{SA'}$, \overline{SC} et \overline{HI} .

3. Exprimer la relation entre les angles α , α' et β .

4. En déduire la relation de conjugaison au sommet du miroir :

$$\frac{1}{\overline{SA'}} + \frac{1}{\overline{SA}} = \frac{k}{\overline{SC}} \text{ où } k \text{ est un facteur que l'on déterminera.}$$

5. Donner les expressions des distances focale image $f' = \overline{SF'}$ et objet $f = \overline{SF}$ du miroir sphérique en fonction de \overline{SC} .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les lois de la réflexion ;
- le tracé de rayons lumineux pour un miroir sphérique ;
- la détermination d'une relation de conjugaison d'un système optique.



1. Un objet situé à l'infini émet des rayons parallèles à l'axe optique. En arrivant sur le miroir sphérique, un rayon est réfléchi symétriquement par rapport à la normale au miroir.

On utilise ici les lois de la réflexion de Descartes : la première loi stipule que pour un rayon incident, il n'existe qu'un rayon réfléchi et ce rayon se situe dans le plan d'incidence ; la seconde loi indique que le rayon réfléchi est symétrique du rayon incident par rapport à la normale du miroir. La normale d'un miroir sphérique s'obtient en traçant un rayon du cercle.

Point méthode : pour trouver la position de l'image d'un point, on utilise deux rayons provenant de ce point. Nous prenons un rayon parallèle à l'axe optique et le rayon qui suit l'axe optique (et qui est réfléchi sur lui-même).



En traçant deux rayons distincts, on a :

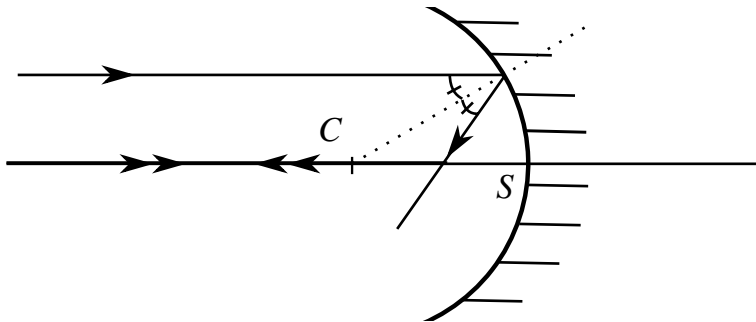


Figure 22

Les rayons émergents du système optique se coupent réellement, l'image est donc réelle.

Pour un rayon incident parallèle à l'axe optique, le rayon émergent se rapproche de l'axe optique (et le coupe), on a donc un miroir convergent.

Autres justifications : l'image se situe après la face de sortie du système optique, « après » étant relatif au sens de propagation de la lumière. L'image est donc réelle. Un point situé à l'infini donne une image réelle (car située après la face de sortie du système optique) : le miroir est convergent.



2. Étant dans les conditions de Gauss, faisons l'approximation des petits

$$\text{angles : } \alpha \simeq \tan(\alpha) = \frac{\overline{HI}}{\overline{AH}}.$$

De plus, comme les rayons sont peu inclinés, on peut considérer que : $\overline{AH} \simeq \overline{AS}$.

$$\text{D'où : } \alpha = \tan(\alpha) = \frac{\overline{HI}}{\overline{AH}} \simeq \frac{\overline{HI}}{\overline{AS}} = -\frac{\overline{HI}}{\overline{SA}}, \text{ ce qui donne } \alpha \simeq -\frac{\overline{HI}}{\overline{SA}}.$$

Avec le même raisonnement, on obtient :

$$\beta \simeq \tan(\beta) = \frac{\overline{HI}}{\overline{CH}} \simeq \frac{\overline{HI}}{\overline{CS}} = -\frac{\overline{HI}}{\overline{SC}} \text{ donne } \beta \simeq -\frac{\overline{HI}}{\overline{SC}}.$$

$$\alpha' = \tan(\alpha') = \frac{\overline{HI}}{\overline{A'H}} \simeq \frac{\overline{HI}}{\overline{A'S}} = -\frac{\overline{HI}}{\overline{SA'}} \text{ donne } \alpha' \simeq -\frac{\overline{HI}}{\overline{SA'}}.$$

3. Le rayon réfléchi est symétrique par rapport à la normale au rayon incident donc, d'après la figure 21, on a : $\widehat{AIC} = \widehat{CIA}'$.

De plus $\widehat{ICA} = \pi - \beta$ (car l'angle \widehat{ACA}' est plat), en se plaçant dans le triangle ACI , il vient : $\pi = \widehat{CAI} + \widehat{AIC} + \widehat{ICA} = \alpha + \widehat{AIC} + \pi - \beta$.

$$\widehat{AIC} = \beta - \alpha$$

Avec le même raisonnement dans le triangle $A'CI$, on obtient :

$$\widehat{CIA}' = \alpha' - \beta$$

Par conséquent : $(\beta - \alpha = \alpha' - \beta) \Leftrightarrow (\alpha + \alpha' = 2\beta)$ (1).

4. En remplaçant α , β et α' par leurs expressions obtenues à la question 2 dans la relation (1), il vient :

$$\begin{aligned} -\frac{\overline{HI}}{\overline{SA}} - \frac{\overline{HI}}{\overline{SA'}} &= -2 \frac{\overline{HI}}{\overline{SC}} \\ \frac{1}{\overline{SA}} + \frac{1}{\overline{SA'}} &= \frac{2}{\overline{SC}} \end{aligned}$$

Le facteur k vaut donc 2.

On obtient alors la formule de conjugaison d'un miroir sphérique avec origine au sommet.



5. Le foyer objet F est le point objet de l'axe optique dont l'image se trouve à l'infini. Ici l'objet est F , l'image A' étant à l'infini, on a $\frac{1}{\overline{SA'}} \rightarrow 0$; d'après la formule de conjugaison précédente, il vient :

$$\left(\frac{1}{\overline{SF}} = \frac{2}{\overline{SC}} \right) \Leftrightarrow \left(\overline{SF} = \frac{\overline{SC}}{2} \right)$$

Le foyer image F' est l'image du point objet situé à l'infini sur l'axe optique (et émettant des rayons incidents parallèles à cet axe). Ici l'image est F' , l'objet A étant à l'infini, on a $\frac{1}{SA} \rightarrow 0$; d'après la formule de conjugaison précédente, il vient :

$$\left(\frac{1}{\overline{SF'}} = \frac{2}{\overline{SC}} \right) \Leftrightarrow \left(\overline{SF'} = \frac{\overline{SC}}{2} \right)$$

Lentilles

Exercice 13.1. Objectif standard pour photographier la Tour Eiffel (d'après ENTSIM 2009) *

On souhaite photographier la Tour Eiffel culminant à une hauteur $h = 324$ m du sol (depuis le 8 mars 2011, elle culmine à 327 m avec un émetteur TNT !) et située à une distance $d = 2,0$ km du photographe.

On s'intéresse à un objectif standard d'appareil photographique argentique constitué d'une lentille convergente unique de centre O et de focale $f' = 50$ mm. On se place dans les conditions de l'approximation de Gauss.

1. Rappelez les conditions de l'approximation de Gauss et précisez l'intérêt de se placer dans de telles conditions.
2. Quelle doit être la distance D entre la lentille et la pellicule pour que la photographie soit nette ? Justifier sa réponse.
3. Construire sur un schéma l'image de l'objet sur la pellicule (sans respecter l'échelle !).
4. On appelle h_1 la hauteur de l'image de la Tour Eiffel sur la pellicule. Déterminer son expression en fonction de f' , d et h puis calculer sa valeur numérique.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la position de l'image d'un objet situé à l'infini ;
- le tracé de rayon pour obtenir l'image d'un objet situé à l'infini.



1. Les conditions de l'approximation de Gauss permettent d'obtenir une image nette d'un objet étendu. Pour cela, l'objet doit être transverse, de sorte que les rayons provenant de cet objet et traversant l'axe optique soient proches de l'axe optique et peu inclinés par rapport à cet axe.

2. La Tour Eiffel est assimilable à un objet AB , A , pied de la Tour Eiffel, étant sur l'axe optique et B , sommet de la Tour, étant tel que l'objet AB soit transverse.

L'objet est situé à une distance $d = 2,0$ km de l'objectif. Cette distance très supérieure à la focale $f' = 50$ mm de l'objectif. Tous les rayons issus de A et traversant la lentille peuvent donc être considérés comme parallèles à l'axe optique. On peut donc considérer que A est à l'infini. De même, B est un point objet situé à l'infini : les rayons issus de B et traversant l'objectif forment un faisceau cylindrique incliné par rapport à l'axe optique.

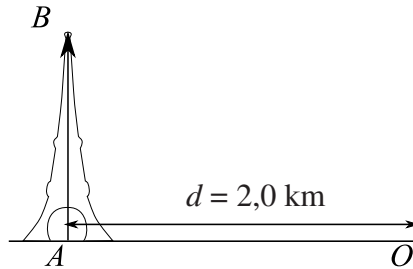


Figure 1

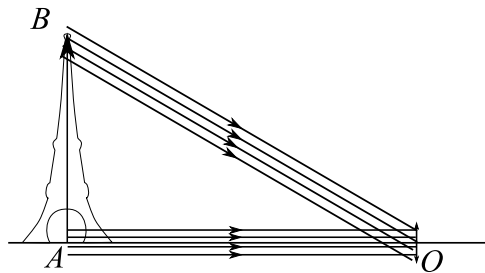


Figure 2

L'image de la Tour se forme alors dans le plan focal image de l'objectif. La pellicule doit donc se situer dans ce plan focal image : $D = f'$.

3. Le point A étant situé à l'infini sur l'axe optique, son image est le point focal image F' . Représentons le rayon issu du point B et qui passe par le centre optique O : il n'est pas dévié.

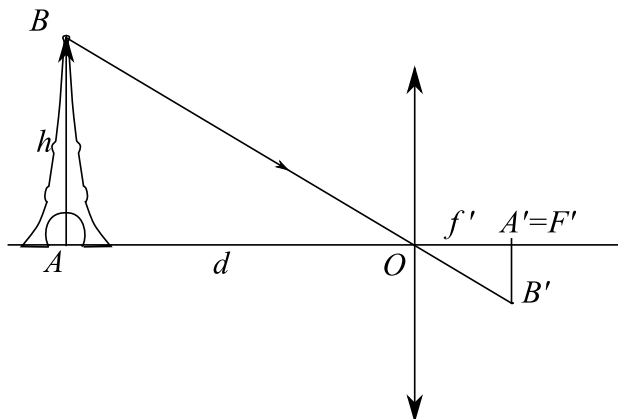


Figure 3

4. En appliquant le théorème de Thalès, il vient :

$$\left(\frac{A'B'}{AB} = \frac{OA'}{OA} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{-h_1}{h} = \frac{f'}{d} \right) \Leftrightarrow h_1 = \frac{f'}{d} h = 8,1 \text{ mm}$$

Exercice 13.2. Téléobjectif pour photographier la Tour Eiffel (d'après ENTSIM 2009) *

Un téléobjectif est constitué d'une association de deux lentilles distantes d'une distance e : une lentille convergente L_1 de centre O_1 et de focale f'_1 et une lentille divergente L_2 de centre O_2 et de focale f'_2 . Le téléobjectif est utilisé pour photographier la Tour Eiffel culminant à une hauteur $h = 324$ m du sol et située à une distance $d = 2,0$ km du photographe.

On prendra pour les applications numériques : $f'_1 = 50$ mm, $f'_2 = -25$ mm et $e = O_1O_2 = 31$ mm.

On note P l'intersection du plan de la pellicule avec l'axe optique et F' l'image par le téléobjectif d'un point à l'infini sur l'axe optique.

On se place dans les conditions de l'approximation de Gauss.

1. Faire un schéma du dispositif et déterminer graphiquement la position de F' . Où doit se situer F' pour avoir une photographie nette ?
2. Déterminer $\overline{O_2F'}$ en fonction de f'_1, f'_2 et e . En déduire l'expression de l'encombrement $\overline{O_1P}$ de l'appareil en fonction de ces mêmes grandeurs. Effectuer l'application numérique.
3. Déterminer l'expression de h_3 , hauteur de l'image de la Tour Eiffel sur la pellicule en fonction de f'_1, f'_2, e, d et h . Effectuer l'application numérique.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le tracé de rayons ;
- l'utilisation de relation de conjugaison lorsque le système est composé de plusieurs lentilles ;
- l'expression du grandissement d'un système composé de deux lentilles.

Point méthode : lors de tout exercice d'optique dans lequel des lentilles minces interviennent, il est utile de faire un petit schéma synoptique indiquant pour chaque lentille l'objet et l'image conjuguée : $A \xrightarrow{\text{lentille}} A'$.

Pour faire des schémas clairs, il est conseillé de dessiner en pointillé les points de construction et les prolongements des rayons et en trait plein les rayons.

En optique on raisonne sur des grandeurs algébriques, il faut donc faire attention aux différentes orientations.

Un point à l'infini sur l'axe optique émet des rayons parallèles à l'axe optique. À la traversée de la première lentille, le rayon va donc converger sur F'_1 . Dans une seconde phase, on trace le rayon émergent de la seconde lentille. On trace (en pointillé) la parallèle à ce rayon passant par O_2 et on cherche l'intersection I avec le plan focal image de L_2 . Le prolongement du rayon émergent passe par I .



1. F' est l'image du pied de la Tour Eiffel par le téléobjectif (voir exercice précédent). Pour avoir une photographie nette, F' doit se trouver sur la pellicule donc $F' = P$.

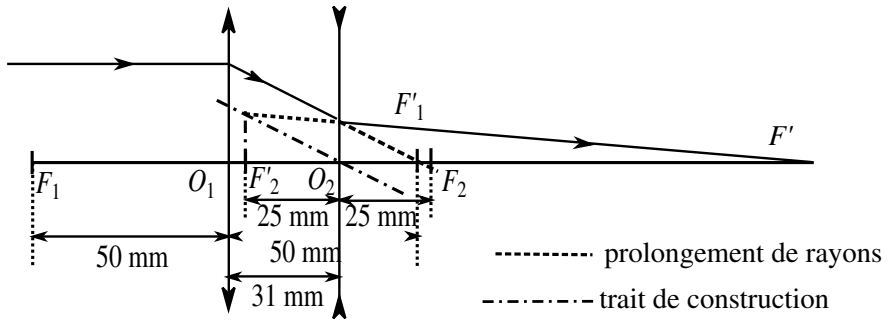


Figure 4

2.

Pour établir l'expression d'une distance algébrique, on fait appel aux relations de conjugaison. Ici, il est demandé une distance par rapport au centre optique, il est alors commode d'utiliser la relation de conjugaison de Descartes.



Nous pouvons associer les points objets et images suivants pour l'ensemble des deux lentilles :

$$\infty \xrightarrow{L_1} F'_1 \xrightarrow{L_2} F'$$

La relation de conjugaison de Descartes appliquée à L_2 pour le couple de points $(F'_1 ; F')$ s'écrit : $\frac{1}{O_2 F'} - \frac{1}{O_2 F'_1} = \frac{1}{f'_2}$. On a donc :

$$\overline{O_2 F'} = \frac{\overline{O_2 F'_1} \times f'_2}{\overline{O_2 F'_1} + f'_2} = \frac{(\overline{O_2 O_1} + \overline{O_1 F'_1}) \times f'_2}{\overline{O_2 O_1} + \overline{O_1 F'_1} + f'_2} = \frac{(-e + f'_1) \times f'_2}{-e + f'_1 + f'_2}$$

Le foyer image F' de l'appareil est confondu avec P .

L'encombrement vaut alors :

$$\overline{O_1 P} = \overline{O_1 F'} = \overline{O_1 O_2} + \overline{O_2 F'} = e + \frac{(-e + f'_1) \times f'_2}{-e + f'_1 + f'_2}$$

$$\overline{O_1 P} = 31 + \frac{(-31 + 50) \times -25}{-31 + 50 - 25} = 110 \text{ mm}$$

3. La hauteur h_3 cherchée est la taille de l'image.

Notons AB la Tour Eiffel, nous pouvons schématiser :

$$AB \xrightarrow{L_1} A'_1 B'_1 \xrightarrow{L_2} A' B'$$

Par définition, les grandissements des lentilles s'écrivent : $\gamma_1 = \frac{\overline{A_1'B_1'}}{\overline{AB}}$ et $\gamma_2 = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{A_1'B_1'}}$. Le grandissement de l'ensemble s'écrit donc $\frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \gamma_1 \times \gamma_2$.

La hauteur h_3 cherchée est la valeur absolue de la distance algébrique $\overline{A'B'}$.

$$\overline{A'B'} = \gamma_1 \gamma_2 \overline{AB}$$

Utilisons l'expression du grandissement des formules de Descartes :

$$\gamma_1 = \frac{\overline{O_1F_1'}}{\overline{O_1A}} = -\frac{f_1'}{d}$$

$$\gamma_2 = \frac{\overline{O_2F_2'}}{\overline{O_2F_1'}} = -\frac{\overline{O_2F_2'}}{-e + f_1'} = \frac{f_2'}{-e + f_1' + f_2'}$$

$$\overline{A'B'} = -\frac{f_1' f_2'}{d(-e + f_1' + f_2')} \overline{AB}$$

$$\overline{A'B'} = -\frac{50 \times -25}{2 \cdot 10^6(-31 + 50 - 25)} \times 324 \cdot 10^3 = -34 \text{ mm}$$

$\overline{A'B'} < 0$: l'image est renversée.

L'image de la Tour Eiffel a donc une hauteur de 34 mm.

Exercice 13.3. Lunette astronomique (d'après concours ATS 2009) *

La lunette astronomique est un instrument destiné à l'observation des astres lointains. Quoique supplantées aujourd'hui par les télescopes à miroir parabolique, les lunettes astronomiques ont eu une grande importance en astronomie.

Schématiquement, une lunette astronomique se compose de deux lentilles minces convergentes successives. La lumière provenant de l'astre observé arrive d'abord sur une lentille L_1 appelée *objectif*, de distance focale f_1' , puis sur une lentille L_2 , appelée *oculaire*, de même axe optique que la précédente et de distance focale f_2' ($f_1' > f_2'$). On note O_1 et O_2 les centres optiques respectifs de L_1 et L_2 et d la distance O_1O_2 . On se place dans les conditions de l'approximation de Gauss.

1. La lunette a son axe optique dirigé vers une étoile, objet ponctuel situé à l'infini. On veut que l'image finale de l'étoile par la lunette (donc après traversée des deux lentilles) soit elle aussi à l'infini (réglage dit *afocal*). Exprimer la distance d en fonction de f_1' et f_2' .

2. Faire un schéma de la lunette dans le réglage afocal et représenter la marche d'un rayon lumineux issu de l'étoile, ne coïncidant pas avec l'axe optique.

3. On observe maintenant un objet ponctuel à l'infini, situé hors de l'axe optique de la lunette. Les rayons issus de cet objet arrivant sur l'objectif forment un faisceau de rayons parallèles, inclinés d'un angle α par rapport à l'axe optique de la lunette.

Représenter la marche à travers la lunette (toujours en réglage afocal) de deux rayons lumineux bien espacés de ce faisceau.

4. Le faisceau précédent émergent de la lunette afocale est formé de rayons parallèles inclinés d'un angle α' par rapport à l'axe optique. Les angles α et α' étant supposés petits, déterminer le rapport appelé *grossissement*, en fonction de f'_1 et f'_2 .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'étude d'une lunette afocale ;
- la notion de foyers objets et image secondaire ;
- la notion de grossissement.

(Revoir l'exercice 13.2.)



1. L'étoile, objet ponctuel, est située à l'infini donc l'image à travers la lentille L_1 se forme au foyer principal image F'_1 (il s'agit de l'image intermédiaire).

De plus, on veut que l'image finale soit aussi à l'infini, il faut donc que l'image intermédiaire, qui constitue l'objet secondaire pour la lentille L_2 , se trouve au foyer principal objet de L_2 en F_2 .

Par conséquent, les foyers F'_1 et F_2 doivent être confondus, on a alors créé une lunette afocale et $d = \overline{O_1 O_2} = \overline{O_1 F'_1} + \overline{F_2 O_2} = f'_1 + f'_2$.

On a donc : $\infty \xrightarrow{L_1} F'_1 \equiv F_2 \xrightarrow{L_2} \infty$.

2.

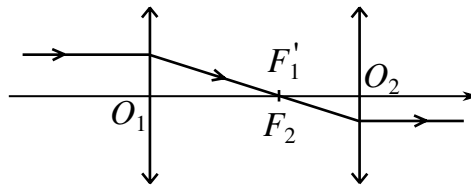


Figure 5

Un rayon incident parallèle à l'axe optique donne un rayon émergent passant par le foyer principal image. Un rayon incident passant par le foyer principal objet ressort parallèle à l'axe optique.



3. Traçons tout d'abord le rayon lumineux passant par le centre O_1 de la lentille L_1 . Il n'est pas dévié et on note B_1 son intersection avec le plan focal image de L_1 . B_1 est un foyer secondaire, tous les rayons parallèles au rayon incident mentionné ci-dessous convergent en B_1 .

B_1 est l'objet pour la lentille L_2 et il est situé dans le plan focal objet de cette lentille. Il constitue un foyer secondaire objet donc les rayons émer-

geants de cette lentille sont parallèles entre eux. Pour déterminer la direction des rayons émergents, il suffit de prendre le rayon le plus simple c'est-à-dire celui passant par B_1 et le centre de la lentille O_2 qui n'est pas dévié, puis de tracer tous les autres rayons émergent parallèles à ce dernier.

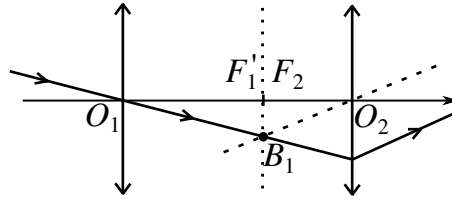


Figure 6

Pour deux rayons lumineux bien espacés, on a donc :

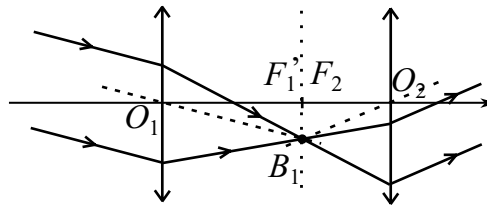


Figure 7

4. Afin de déterminer le grossissement repérons les angles α et α' sur la figure précédente :

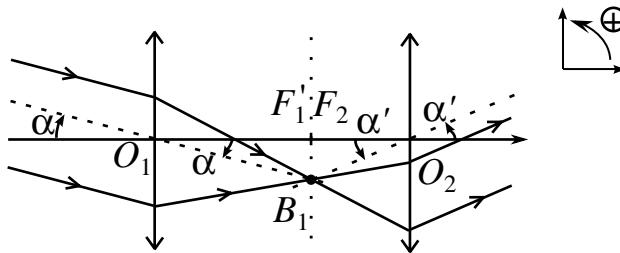


Figure 8

Nous sommes dans les conditions de l'approximation de Gauss donc les angles α et α' sont petits et on peut écrire : $\tan(\alpha) \simeq \alpha$ et $\tan(\alpha') \simeq \alpha'$. De plus, d'après la figure précédente :

$$\tan(\alpha) = \frac{\overline{F_1'B_1}}{\overline{O_1F_1'}} = \frac{\overline{F_1'B_1}}{f_1} \simeq \alpha$$

$$\tan(\alpha') = \frac{\overline{F_1'B_1}}{\overline{O_2F_2}} = \frac{\overline{F_1'B_1}}{-f_2} \simeq \alpha'$$



Ainsi :

$$G = \frac{\alpha'}{\alpha} \simeq \frac{\overline{F'_1 B_1}}{\overline{F'_1 B_1}} = -\frac{f'_1}{f'_2}$$

Exercice 13.4. Test de la vue (d'après G2E 2010) *

Pour tester la vue du conducteur, on lui demande d'observer un objet noté AB . Pour cela, on utilise un banc optique sur lequel peuvent glisser un support porte-objet et un support porte-lentille. L'objet et l'œil sont placés respectivement à gauche et à droite de la lentille. L'œil est placé au point S à 10 cm du centre optique O de la lentille.

L'observateur utilise une lentille mince divergente de vergence $-0,5\delta$ ($1\delta = 1 \text{ m}^{-1}$). On déplace l'objet AB , la lentille restant fixe ; l'observateur perçoit une image nette quand l'objet se trouve à une distance comprise entre 2 m et 5,1 cm de la lentille.

1. Faire un schéma simple du système optique.
2. Déterminer la position du punctum rémotum (PR) et du punctum proximum (PP) en donnant les valeurs $\overline{SP_R}$ et $\overline{SP_P}$.

Le PR est le point objet situé le plus loin, vu nettement par l'œil au repos (sans accommodation). Le PP est le point objet situé le plus près, vu nettement par l'œil avec une accommodation maximale.

3. On se propose de corriger la myopie de cet œil, hors du banc optique, par le port d'un verre correcteur assimilé à une lentille mince dont le centre optique O' est situé à 2 cm en avant de S . L'axe optique de l'œil et celui de la lentille sont confondus. Le PR est alors rejeté à l'infini.

- a) Déterminer la nature de la lentille correctrice.
- b) Calculer la distance focale image de la lentille.
- c) À quelle distance, comptée à partir de O' , se trouve le nouveau PP de l'œil ainsi corrigé ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la notion de vergence d'une lentille ;
- l'étude de l'œil et les notions de et ;
- la correction des défauts de vision.



1. La lentille employée à une vergence $v = -0,5\delta$ donc elle a une distance focale $f' = \frac{1}{v} = \frac{1}{-0,5} = -2 \text{ m}$. Le système optique étudié est le suivant (non à l'échelle, $\overline{OS} = 10 \text{ cm}$, $\overline{OF'} = -2$) :

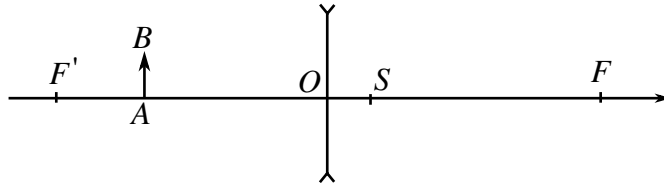


Figure 9

2. L'objet AB va former une image conjuguée intermédiaire à travers la lentille notée $A'B'$, qui constituera l'objet intermédiaire vu par l'œil à travers le système optique.

D'après la relation de conjugaison avec origine au centre, on a :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$$

L'observateur perçoit une image nette quand l'objet se trouve à une distance comprise entre 2 m et 5,1 cm de la lentille. Déterminons, pour chaque extrême net, la position de l'image intermédiaire :

Si l'objet est à 2 m on a : $(\overline{OA} = -2 \text{ m}) \Leftrightarrow \left(\frac{1}{\overline{OA'}} = \frac{1}{f'} + \frac{1}{\overline{OA}} \right)$.

$$\overline{OA'} = \frac{\overline{OA} \times f'}{\overline{OA} + f'} = \frac{-2 \times (-2)}{-2 - 2} = -1 \text{ m.}$$

Si l'objet est à 5,1 cm, on trouve : $\overline{OA'} = \frac{-5,1 \cdot 10^{-2} \times (-2)}{-5,1 \cdot 10^{-2} - 2} = -5 \text{ cm.}$

Or l'image intermédiaire constitue l'objet vu par l'œil, ainsi chaque extrême net nous donne la position des PP et PR , donc $\overline{OP_R} = -1 \text{ m}$ et $\overline{OP_P} = -5 \text{ cm}$.

Enfin $\overline{OS} = 10 \text{ cm}$, d'où : $\overline{SP_R} = -1,1 \text{ m}$ et $\overline{SP_P} = -15 \text{ cm}$.

L'œil nu voit net à travers la lentille si l'objet est situé entre 15 cm et 1,1 m.

3. a) La correction doit permettre à l'œil myope de voir net à l'infini sans accommoder :

$$\infty \xrightarrow{\text{lentille correctrice}} P_R = F'_{\text{corr}} \xrightarrow{\text{œil sans accommodation}} \text{rétine}$$

Le P_R de l'œil étudié est situé avant la lentille ($\overline{SP_R} = -1,1 \text{ m}$ et $\overline{SO'} = -2 \text{ cm}$), une lentille dont le foyer principal image est situé avant son centre optique est divergente.

Un œil myope a un cristallin trop convergent, il faut le corriger à l'aide d'une lentille divergente.

b) Pour la lentille correctrice, nous pouvons écrire :

$$\overline{O'P_R} = \overline{O'F'_{\text{corr}}} = \overline{O'S} + \overline{SP_R}$$

$$f'_{\text{corr}} = 2 \cdot 10^{-2} - 1,1 = -1,08 \text{ m}$$

On a bien une distance focale image négative, caractéristique des lentilles divergentes.

c) Le nouveau PP , noté P'_p , est tel que :

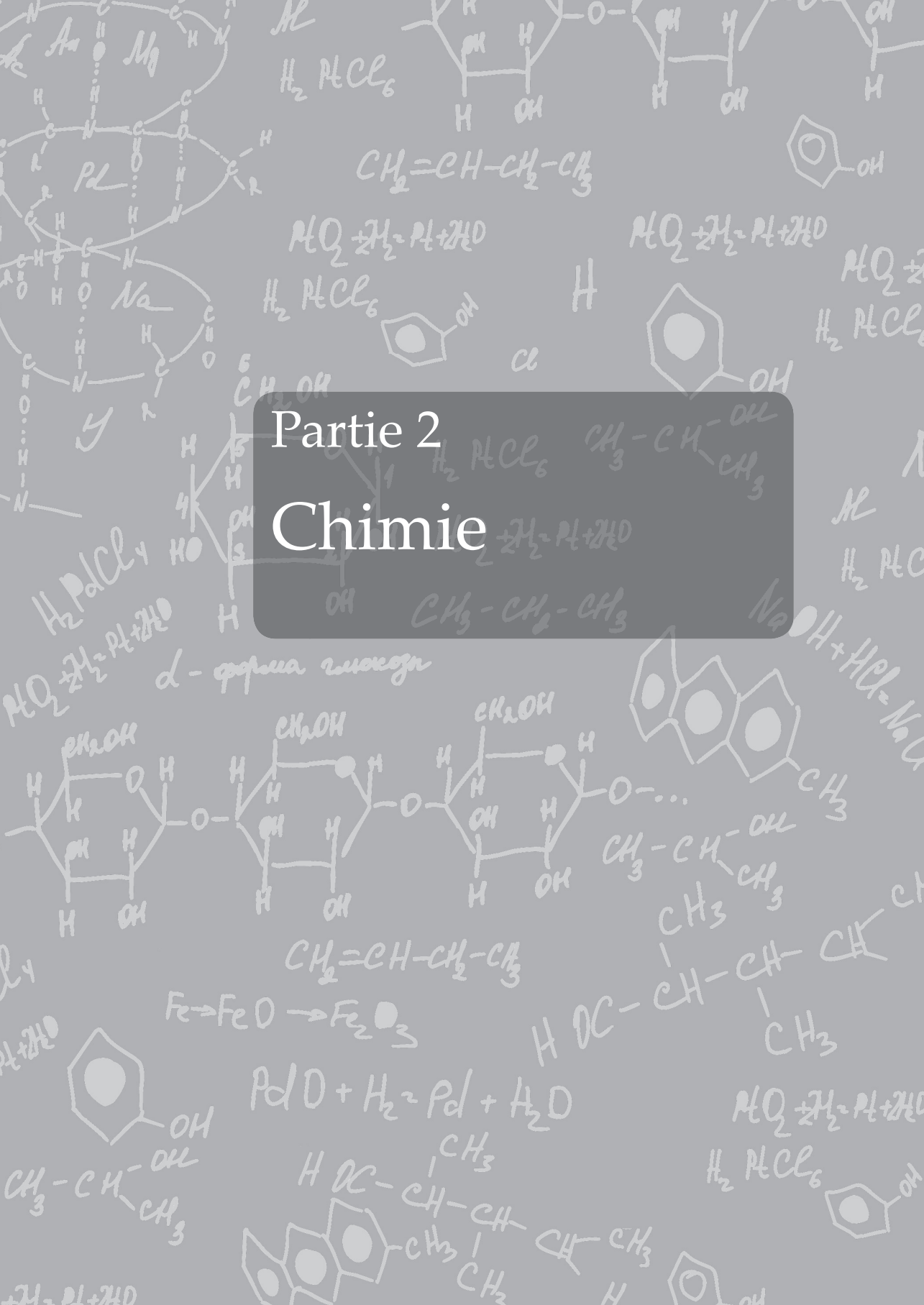
$$P'_p \xrightarrow{\text{lentille correctrice}} P_P \xrightarrow{\text{oeil avec accommodation maximale}} \text{rétine}$$

$$\frac{1}{\overline{O'P_P}} - \frac{1}{\overline{O'P'_p}} = \frac{1}{f'_{\text{corr}}}$$

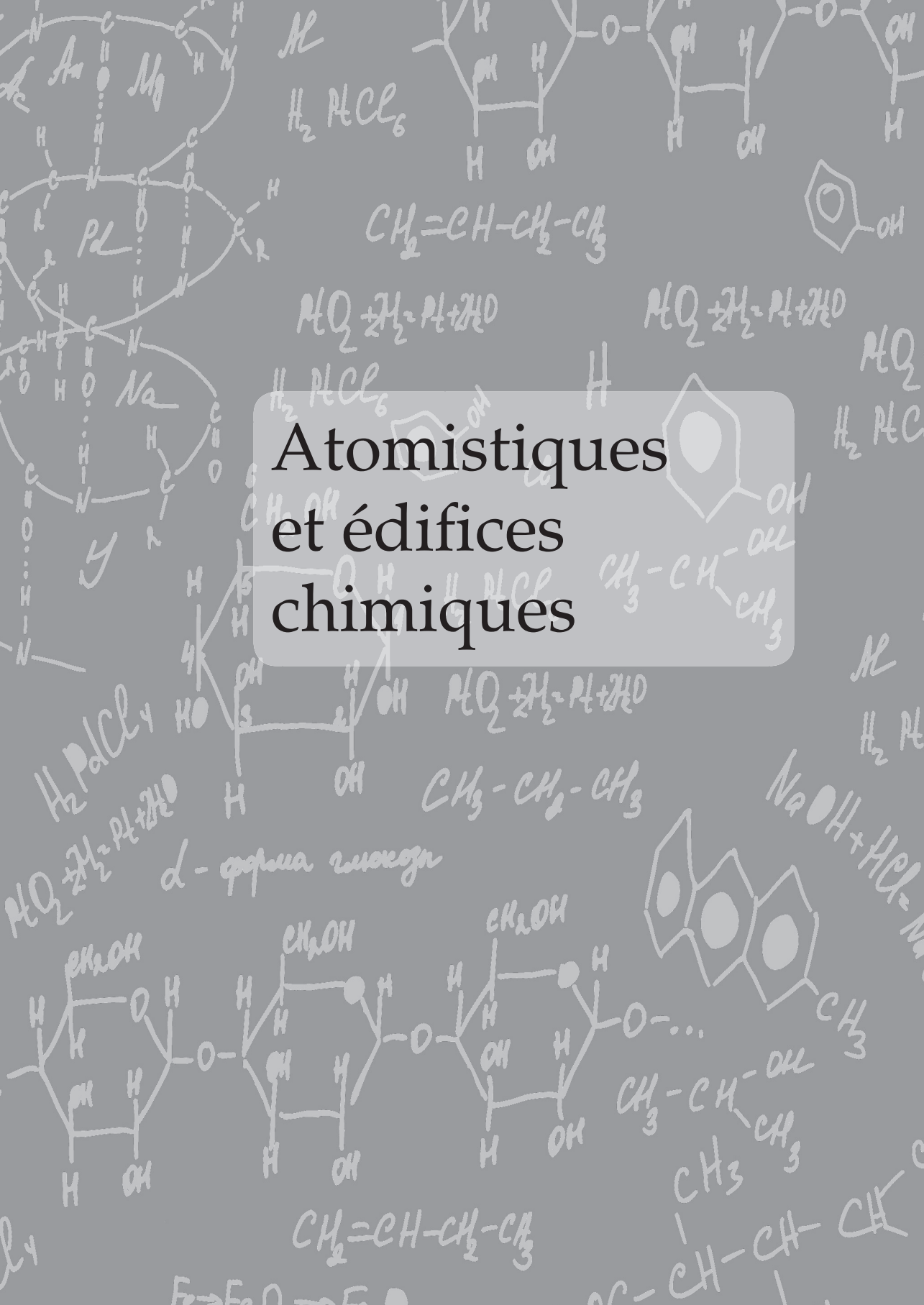
Et $\overline{O'P_P} = \overline{O'S} + \overline{SP_P} = -13 \text{ cm}$. D'où : $\overline{O'P'_p} = -14,8 \text{ cm}$.

Partie 2

Chimie



Atomistiques et édifices chimiques



Exercice 14.1 : Les nombres quantiques *

1. Quels sont les noms et les grandeurs physiques associées des trois nombres quantiques n , ℓ et m_ℓ ?
2. Donner les valeurs du couple (n, ℓ) pour les orbitales $3d$ et $4p$.
3. Quelles sont les valeurs que peut prendre le nombre quantique m_ℓ pour une orbitale de type p et de type d ?
4. Indiquer si les situations suivantes sont possibles : $(n = 3, \ell = 2, m_\ell = 0)$, $(n = 2, \ell = 2, m_\ell = 2)$, $(n = 2, \ell = 0, m_\ell = 0)$, $(n = 3, \ell = -2, m_\ell = 0)$.
5. Les notations suivantes sont-elles possibles : $1p$, $4f$, $1d$, $8s$?
6. Parmi les configurations suivantes, indiquer celles qui représentent un état fondamental, celles qui représentent un état excité et celles qui sont impossibles : $1s^2 2s^3 2p^4$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{12} 4s^2$; $1s^2 2s^2 2p^5 3s^2$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6$; $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$.
7. On s'intéresse à l'atome d'azote. Rappeler le nombre d'électrons de l'azote. Parmi les configurations suivantes, distinguer celles qui représentent un état fondamental, celles qui représentent un état excité et celles qui sont impossibles :

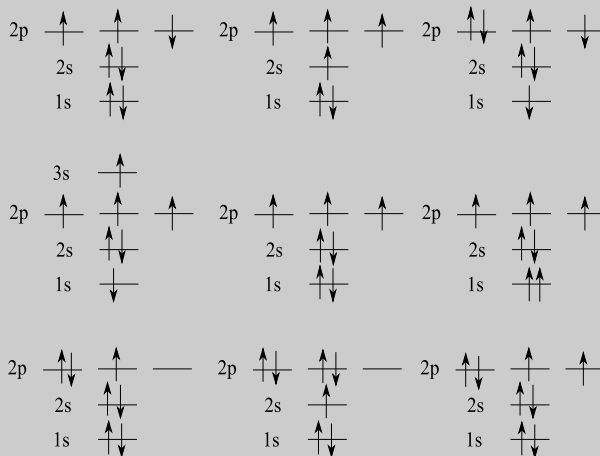


Figure 1

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les valeurs prises par les nombres quantiques ;
- la règle de Klechkowski ;
- le principe de Pauli ;
- les deux règles de Hund.



1. n est le nombre quantique principal ($n \in \mathbb{N}^*$). Il donne une indication sur :

- la taille des orbitales atomiques (O.A.) : plus n est grand, plus l'O.A. est grosse ;
- l'énergie associée.

On peut se représenter une orbitale atomique comme « volume » dans lequel peut se situer un électron.

Pour l'atome d'hydrogène et les ions hydrogénoïdes (ions avec Z protons et un seul électron), l'énergie des orbitales atomiques ne dépend que de n : plus n est grand, plus l'énergie des O.A. est élevée.



ℓ est le nombre quantique secondaire ou azimutal ($\ell \in \mathbb{N}$ et $\ell < n$). Il donne une indication sur :

- la forme de l'O.A. ;

$\ell = 0$ pour une O.A. sphérique de type s , $\ell = 1$ pour une orbitale avec deux lobes de type $\ell = 2$, pour une orbitale de type d et $\ell = 3$ pour une orbitale de type f .



- l'énergie de l'O.A. pour les atomes à plusieurs électrons.

Pour les atomes à plusieurs électrons, l'énergie d'une O.A. dépend à la fois de n et de ℓ . La règle de Klechkowski permet, de façon qualitative, d'établir un diagramme énergétique.



m_ℓ est le nombre quantique magnétique ($-\ell \leq m_\ell \leq \ell$). Il donne une indication sur l'orientation d'une O.A.

m_ℓ permet par exemple de distinguer les 3 orbitales atomiques $2p$: $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$.



2. $3d$ correspond à une O.A. pour laquelle $n = 3$ et $\ell = 2$. $4p$ est une O.A. telle que $n = 4$ et $\ell = 1$.

3. Une O.A. de type p admet pour nombre quantique azimutal $\ell = 1$, donc les valeurs possibles du nombre quantique magnétique sont :

$$m_\ell = -1 ; 0 ; 1.$$

Une O.A. de type d admet pour nombre quantique azimutal $\ell = 2$ donc les valeurs possibles du nombre quantique magnétique sont :

$$m_\ell = -2; -1; 0; 1; 2.$$

4. ($n = 3, \ell = 2, m_\ell = 0$) est une O.A. de type $3d$.

($n = 2, \ell = 2, m_\ell = 2$) est impossible car ℓ doit être strictement inférieur à n .

($n = 2, \ell = 0, m_\ell = 0$) est l'O.A. $2s$.

($n = 3, \ell = 2, m_\ell = 2$) est impossible car ℓ doit toujours être positif ou nul.

5. $1p$ correspond à $n = 1$ et $\ell = 1$, $1d$ correspond à $n = 1$ et $\ell = 2$: ces notations sont impossibles car ℓ doit être strictement inférieur à n .

$4f$ correspond à $n = 4$ et $\ell = 3$, $8s$ correspond à $n = 8$ et $\ell = 0$: ce sont des notations possibles d'O.A.

$4f$ est une orbitale atomique qui intervient dans la configuration électronique des atomes situés dans la 6^e période et les colonnes 2 à 18, dans la 7^e période et dans le bloc f .

Aucun élément du tableau périodique ne fait appel à une O.A. $8s$. Cela ne veut pas dire que c'est une situation impossible mais que des éléments possédant une configuration électronique à l'état fondamental faisant intervenir une O.A. $8s$ n'ont pas encore été découverts.



6. Les configurations impossibles sont celles qui ne respectent pas le principe de Pauli. Les configurations fondamentales respectent le principe de Pauli et les deux règles de Hund. Les autres sont des configurations excitées.

$1s^2 2s^3 2p^4$ est impossible car ne respecte pas le principe de Pauli : il y a au plus 2 électrons dans une couche ns .

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$ est une configuration fondamentale.

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{12} 4s^2$ est impossible car ne respecte pas le principe de Pauli : il y a au plus 10 électrons dans une couche.

$1s^2 2s^2 2p^5 3s^2$ est une configuration d'un état excité.

La configuration fondamentale aurait été $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$.



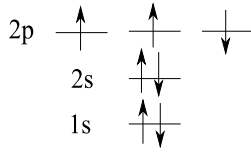
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1 3p^6$ est une configuration d'un état excité.

La configuration fondamentale aurait été $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$.

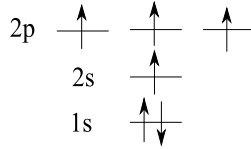


$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$ est une configuration fondamentale.

7. L'atome d'azote a 7 électrons. On utilise le même raisonnement que dans la question précédente et ainsi :

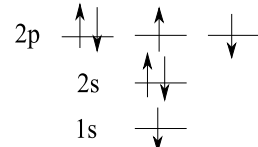


est un état excité car selon la 2^e règle de Hund (pour l'état fondamental), les électrons se répartissent sur une couche en ayant le même nombre quantique de spin, ce qui n'est pas le cas ici dans la couche $2p$.

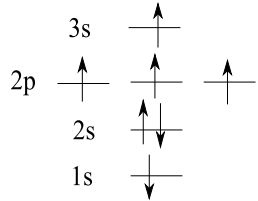


ne possède que 6 électrons, il ne peut s'agir de l'azote.

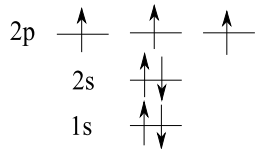
Il peut s'agir du cation N^+ ou du carbone. Dans les deux cas, l'état est excité.



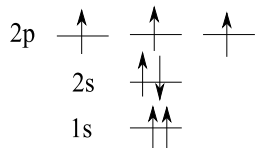
est un état excité de l'azote car la couche $1s$ n'a pas été entièrement remplie avant de commencer à remplir la couche $2s$.



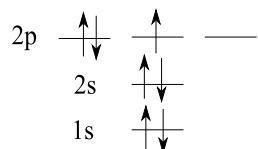
est un état excité car $1s$ n'a pas été entièrement remplie avant de commencer à remplir $2s$.



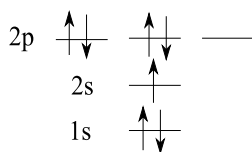
est l'état fondamental : la deuxième règle de Hund est respectée : les électrons se placent dans les trois O.A. $2p$ en ayant des spins identiques.



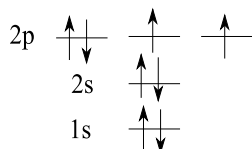
est impossible car le principe de Pauli n'est pas respecté dans l'O.A. $1s$



est un état excité car la deuxième règle de Hund n'est pas respectée sur la couche $2p$



est un état excité car $2s$ n'a pas été entièrement remplie avant de commencer le remplissage de la couche $2p$.



possède 8 électrons. Il ne s'agit donc pas de l'atome d'azote.

Il pourrait s'agir de l'état fondamental de l'anion N^- ou de l'oxygène.

Exercice 14.2. Configurations électroniques. Propriétés physiques des atomes *

1. On donne les propriétés suivantes pour quelques éléments :

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Numéro atomique	4	12	20	38	56
Rayon atomique (pm)	111,3	159,9	197,4	215,1	217,4
Énergie d'ionisation ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	899	738	590	549	503

Donner la configuration électronique de ces éléments. Où se situent-ils dans le tableau périodique ? À quelle(s) famille(s) appartiennent-ils ?

2. Donner le schéma de Lewis de ces éléments.

3. Justifier l'évolution du rayon atomique.

4. Donner les énergies d'ionisation en eV. On donne $1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-9} \text{ J}$; $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

5. Après avoir rappelé la définition de l'énergie d'ionisation, justifier l'évolution de l'énergie d'ionisation.

6. À partir de quelle grandeur est exprimée l'électronégativité de Pauling ? Définir cette grandeur. Parmi les éléments étudiés ici, quel est le plus électronégatif ?

7. L'affinité électronique de ces éléments est négative. Proposer une explication.

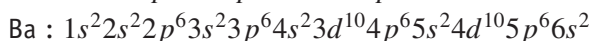
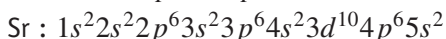
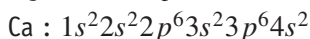
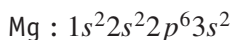
Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les configurations électroniques des atomes ;
- leur place dans le tableau périodique à partir de leur configuration électronique ;
- l'évolution du rayon atomique sur une colonne ;
- l'évolution de l'énergie d'ionisation sur une colonne ;
- l'évolution de l'électronégativité sur une colonne.



1. Les configurations électroniques de ces éléments s'obtiennent en plaçant leurs électrons dans les orbitales atomiques (O.A.).

Pour cela, il convient d'appliquer la règle de Klechkowski (ordre énergétique des orbitales atomiques), le principe de Pauli (deux électrons au maximum par orbitale atomique) et la première règle de Hund (on remplit tout d'abord les orbitales atomiques de plus basse énergie).



Dans la ligne numéro N , les orbitales atomiques en cours de remplissage sont :

$$Ns, (N - 2)f, (N - 1)d, Np$$

Si l'on s'intéresse aux dernières orbitales atomiques que l'on remplit dans les différentes configurations, nous pouvons en déduire que :



Be appartient à la 2nde période (ou ligne) du tableau, Mg à la 3^e, Ca à la 4^e, Sr à la 5^e et Ba à la 6^e.

Pour connaître la colonne à laquelle appartient l'élément, on s'intéresse à la toute dernière orbitale qui est écrite dans la configuration électronique.

Un atome dont la configuration se termine par $(Ns)^1$ appartient à la 1^{re} colonne.

Un atome dont la configuration se termine par $(Ns)^2$ appartient à la 2nde colonne.



Tous les atomes cités ici se situent dans la seconde colonne du tableau périodique, ce sont des alcalino-terreux.

2. Ils ont tous le même schéma de Lewis : $\bullet X \bullet$.

En effet, le schéma de Lewis d'un élément précise la nature de l'atome et le nombre d'électrons de valence. Les alcalino-terreux ont deux électrons de valence (les deux électrons contenus dans l'orbitale (NS)).



3. Le rayon atomique d'un alcalino-terreux peut être défini comme le rayon de l'orbitale atomique O.A. de valence Ns (orbitale qui possède les électrons les plus externes au noyau).

D'après le tableau fourni par l'énoncé, on constate que sur une même colonne, quand on va du haut vers le bas dans le tableau périodique, le rayon atomique augmente.

Quand on descend dans une colonne du tableau périodique, le nombre quantique principal de valence est de plus en plus grand.

Les orbitales atomiques de valence sont : $2s$ pour Be, $3s$ pour Mg, $4s$ pour Ca, $5s$ pour Sr et $6s$ pour Ba.



Les O.A. de valence sont de plus en plus grosses. Le rayon atomique augmente.



Dire qu'il y a de plus en plus d'électrons, donc qu'ils prennent de plus en plus de places est un raisonnement faux, car utilisé sur une ligne du tableau périodique, il donne l'inverse des faits expérimentaux.



4. On utilise la relation suivante pour l'énergie d'ionisation E.I. :

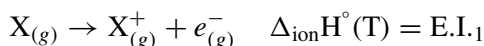
$$\text{E.I.}(eV) = \frac{\text{E.I.}(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \times 10^3}{N_a \times e}$$

On obtient :

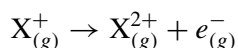
	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Énergie d'ionisation (eV)	9,33	7,66	6,13	5,70	5,22

5. L'énergie d'ionisation E.I. (ou énergie de première ionisation) est l'énergie nécessaire pour arracher à un atome un électron externe (électron appartenant à une O.A. de valence).

D'après le cours de thermochimie, l'énergie de première ionisation est l'enthalpie standard de réaction associée à :



L'énergie de seconde ionisation est l'enthalpie standard de réaction associée à :

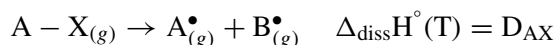


D'après le tableau de l'énoncé, l'énergie d'ionisation diminue quand on va du haut vers le bas dans une colonne du tableau périodique. L'énergie d'ionisation diminue lorsque le rayon atomique augmente.

E.I. évolue de façon opposée au rayon atomique car plus le rayon atomique est petit, plus l'électron est retenu par le noyau, plus il est difficile de l'arracher. Il faut donc fournir plus d'énergie : E.I. est plus grande.

6. L'électronégativité de Pauling est exprimée à partir de la notion d'énergie de liaison qui est l'énergie nécessaire pour casser une liaison.

D'après le cours de thermochimie, l'énergie de liaison ou énergie de dissociation est égale à l'enthalpie standard de réaction associée à la réaction :

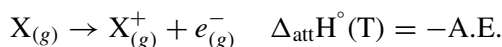


L'électronégativité augmente de bas en haut dans une colonne du tableau périodique donc l'atome le plus électronégatif de la famille des alcalino-terreux est Be.



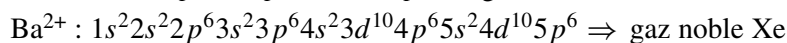
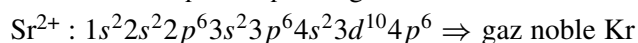
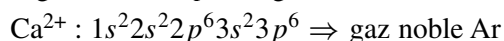
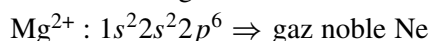
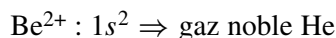
7. L'affinité électronique A.E. est l'opposé de l'attachement électronique, qui est l'énergie nécessaire pour apporter un électron supplémentaire à un atome.

D'après le cours de thermochimie, l'attachement électronique est l'enthalpie standard de la réaction associée à :



Les alcalino-terreux préfèrent céder les deux électrons (ns) pour adopter la configuration électronique du gaz noble le plus proche.

Les ions obtenus ont alors des configurations de gaz noble :



Il leur est ainsi difficile d'accepter un électron supplémentaire. On doit leur fournir de l'énergie pour cela : l'attachement électronique est positif, l'affinité électronique est donc négative.

Exercice 14.3. Configurations électroniques. Électrons de cœur et de valence. Ions **

Le soufre est le 16^e élément naturel le plus abondant dans la croûte terrestre : il est très répandu à l'état libre ou combiné. On le trouve à l'état combiné dans de nombreux sulfures métalliques, tels que le sulfure de plomb, ou galène, de formule PbS , la stibine Sb_2S_3 , le blende de zinc ZnS , le cinabre HgS .

1. Le numéro atomique du soufre est 16. Donner la configuration électronique fondamentale du soufre en distinguant électrons de cœur et électrons de valence. Quel atome est situé au-dessus du soufre ? Préciser le schéma de Lewis de cet élément.
2. Quel type d'ion peut-on obtenir à partir du soufre ? Justifier.
3. Le plomb Pb appartient à la 6^e période et à la 14^e colonne. Donner la configuration électronique de l'ion Pb^{2+} .
4. L'antimoine Sb est le troisième élément du bloc *p* appartenant à la 5^e période. Donner la configuration électronique de l'antimoine. Combien possède-t-il d'électrons de valence ? Quel type de cation obtient-on à partir de Sb ?
5. Le zinc Zn est le dernier élément de la première série des métaux de transition. Donner sa configuration électronique et le type d'ion que l'on obtient à partir du zinc.
6. Le mercure Hg a pour numéro atomique $Z = 80$. Préciser sa configuration électronique et sa place dans le tableau périodique.
7. Donner la configuration électronique de valence des ions mercurique Hg^{2+} et mercurieux Hg^+ .
8. La configuration électronique externe de Hg^+ ressemble à un atome simple. Lequel ? Utiliser cette analogie pour justifier la dimérisation de l'ion mercurieux en Hg_2^{2+} .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les configurations électroniques des atomes en distinguant les électrons de cœur des électrons de valence ;
- leur place dans le tableau périodique à partir de leur configuration électronique ;
- les ions obtenus à partir des atomes.

Cet exercice exige une bonne connaissance du tableau périodique.

Point méthode : il est bon de savoir refaire un tableau périodique schématique et d'y placer les atomes dont l'énoncé précise la place :

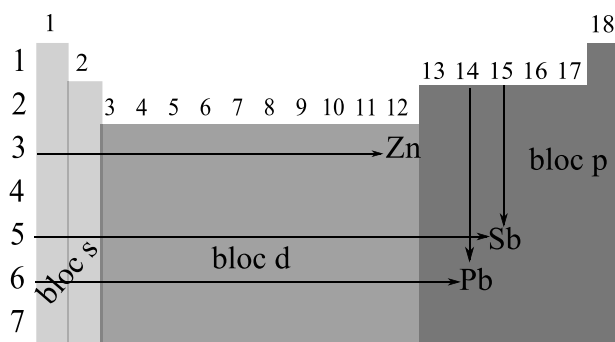


Figure 2



1. La configuration électronique du soufre est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

Les configurations électroniques de ces éléments s'obtiennent en plaçant leurs électrons dans les orbitales atomiques (O.A.) en appliquant la règle de Klechkowski, le principe de Pauli et la règle de Hund.



Attention à l'orthographe : soufre ne prend qu'un f car il ne s'agit pas d'un dérivé du verbe souffrir !



$1s^2 2s^2 2p^6$ sont les électrons de cœur. $3s^2 3p^4$ sont les électrons de valence.

Le soufre appartient à la 3^e période et à la 16^e colonne. Il est situé sous l'atome d'oxygène et possède 6 électrons de valence. Son schéma de Lewis est :



Les électrons de valence des atomes du bloc *s* sont ceux situés dans l'orbitale (*Ns*), avec *N* le numéro de la période (*N* est la plus grande valeur du nombre quantique principal).

Les électrons de valence des atomes du bloc *p* sont ceux situés dans les orbitales (*Ns*) et (*Np*), avec *N* le numéro de la période (*N* est la plus grande valeur du nombre quantique principal).

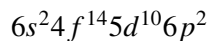


2. Le soufre, en captant 2 électrons, adopte la configuration électronique du gaz noble le plus proche. L'ion obtenu à partir du soufre est donc S^{2-} .

S^{2-} : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ a même configuration électronique que l'argon.



3. Le plomb appartient à la 6^e période donc les O.A. en cours de remplissage sont : (*6s*), (*4f*), (*5d*) et (*6p*). Il appartient à la 14^e colonne donc sa configuration électronique se termine par :



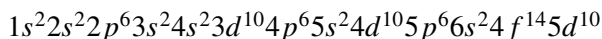
14^o colonne = 14 électrons : $6s^2 5d^{10} 6p^2$.

On ne prend pas en compte les électrons contenus dans l'O.A. (*4f*) car le bloc *f* est à l'écart du tableau périodique.

Le plomb ($6p^2$) se trouve dans le bloc *p* sous le carbone ($2p^2$).



La configuration électronique de l'ion Pb^{2+} s'obtient en retirant les 2 électrons (*3p*) et en remplissant les O.A. d'énergie plus basse :

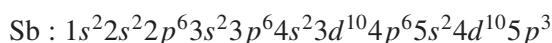


Cet ion est obtenu en vidant la couche ($6p$) afin de n'avoir que des couches entièrement remplies.

Pb^{2+} peut s'associer avec S^{2-} pour donner le sulfure de plomb que mentionne l'énoncé.



4. L'antimoine est le troisième élément du bloc p et appartient à la 5^e période. Sa configuration électronique se termine donc par $5p^3$. En complétant, nous trouvons :

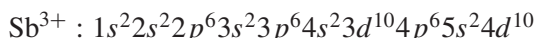


Se situant dans le bloc p , Sb possède 5 électrons de valence : $5s^2 5p^3$.

L'antimoine se trouve donc sous l'azote.



L'ion obtenu à partir de l'antimoine est Sb^{3+} dont la configuration ne comporte que des couches entièrement remplies :



Ceci est confirmé par l'énoncé qui mentionne la stibine Sb_2S_3 , composé neutre. Comme le soufre donne l'anion S^{2-} , l'antimoine donne le cation Sb^{3+} .



5. Le zinc appartient à la première série des métaux de transition donc à la 3^e période. Sa configuration électronique se termine par : $4s^2 3d^{10}$. Ainsi
 $\text{Zn} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$

L'ion obtenu à partir du zinc adopte la configuration correspondant à :
 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$, il s'agit donc de Zn^{2+} .

Pour obtenir les ions des métaux de transition, on vide ($4s$) avant ($3d$). Ce cation permet d'expliquer l'existence de blende ZnS .



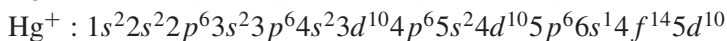
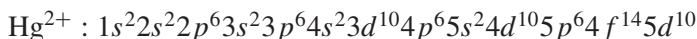
6. Hg : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10}$

Le mercure se situe dans la 6^e période et la 12^e colonne.

Le nombre d'électrons dans les orbitales ($6s$) et ($5d$) permet de connaître la colonne. Le mercure se situe sous le zinc.



7. Pour obtenir la configuration électronique des cations associés, on vide ($6s$) avant ($5d$) :



Comme dans l'exercice précédent, on utilise le fait que, lors de l'ionisation d'un métal de transition, on enlève les électrons à la couche Ns avant de retirer des électrons à la couche $(N - 1)d$.



8. Si l'on omet les couches entièrement remplies, Hg^+ a une couche $6s^1$, ce qui ressemble à l'atome d'hydrogène $1s^1$. Tout comme deux atomes d'hydrogène s'associent pour donner H_2 , deux ions mercureux s'associent pour donner le dimère Hg_2^{2+} .

Exercice 14.4. Configurations électroniques à partir de la position dans le tableau périodique. Propriétés physiques des atomes ***

Le calcium est le troisième alcalino-terreux.

1. Donner la configuration atomique et le numéro atomique du calcium.

Le manganèse est dans la même période que le calcium et dans la 7^e colonne.

2. Préciser le numéro atomique du manganèse.

3. Combien le manganèse a-t-il d'électrons de valence ?

4. À quelle famille appartient cet élément ?

5. Comment évolue globalement le rayon atomique sur une période du tableau périodique ? Proposer une explication.

6. On donne les énergies de troisième ionisation de quelques éléments de la période du manganèse :

Colonne	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Élément	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
E.I. ₃ (eV)	24,8	27,5	29,3	31,0	33,7	30,6	33,5	35,2	36,8

On rappelle que l'énergie de troisième ionisation d'un élément X correspond à l'énergie qu'il faut fournir à cet élément pour arracher un électron à l'ion X^{2+} . Proposer une justification de l'évolution globale de l'énergie de troisième ionisation.

7. Donner la configuration électronique de Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} et Fe^{3+} . Proposer une explication pour l'anomalie rencontrée dans le tableau.

Cet exercice exige une très bonne vision d'ensemble du tableau périodique et une bonne connaissance de l'évolution des propriétés physiques, telles que le rayon atomique et l'énergie d'ionisation.

Point méthode : il est bon de savoir refaire un tableau périodique schématisé et d'y placer les atomes dont l'énoncé précise la place :

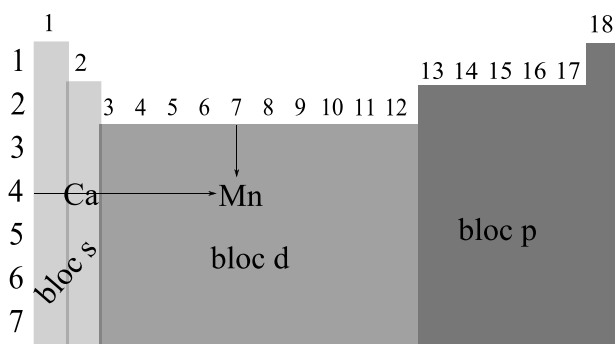


Figure 3

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les configurations électroniques des atomes à partir de leur place dans le tableau périodique ;
- l'évolution du rayon atomique sur une ligne ;
- l'évolution de l'énergie d'ionisation sur une ligne.



1. La famille des alcalino-terreux se situe dans la 2^e colonne du tableau périodique et commence à la 2nde période. Le calcium appartient donc à la 2^e colonne et à la 4^e ligne. Sa configuration électronique se termine donc par : $(4s^2)$.

Le calcium a donc 2 électrons de valence. Son schéma de Lewis est : $\bullet\text{Ca}\bullet$

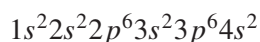


Pour trouver la configuration électronique, on remplit les orbitales atomiques (O.A.) dont l'énergie est plus basse que celle de $4s$.

Pour cela, on fait appel à la règle de Klechkowski.



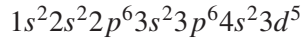
Le calcium admet donc comme configuration électronique :



Il possède 20 électrons donc son numéro atomique vaut $Z = 20$.

2. Pour trouver le numéro atomique du manganèse, on peut utiliser le fait qu'il est situé 5 colonnes à droite du calcium, c'est-à-dire qu'il possède 5 électrons en plus, donc le numéro atomique du manganèse vaut $Z = 25$.

On aurait pu trouver ce résultat en adoptant la même démarche que précédemment. On cherche tout d'abord la configuration fondamentale. Le manganèse appartient à la 7^e colonne et à la 4^e période donc sa configuration électronique se termine par $(4s)^2(3d)^5$. Pour trouver la configuration électronique, on remplit les orbitales atomiques (O.A.) d'énergie plus basse :



Le manganèse a bien 25 électrons.



3. Le manganèse a 7 électrons de valence.

En effet, pour trouver le nombre d'électrons de valence, on s'intéresse aux O.A. en cours de remplissage dans la période de l'atome. Pour le manganèse, on a vu que la configuration électronique se termine par $(4s)^2(3d)^5$.



4. Le manganèse appartient à la première série des métaux de transition.

Les électrons de valence des métaux de transition sont ceux qui se trouvent dans les orbitales Ns et $(N - 1)d$ où N est le numéro de la période à laquelle appartient l'atome.



5. Le rayon atomique diminue de gauche à droite sur une période du tableau périodique. De gauche à droite, le numéro atomique augmente. Donc la charge du noyau augmente. Les électrons sont plus attirés par le noyau. Les O.A. sont moins grosses. Le rayon atomique diminue.

Le numéro atomique traduit également le nombre d'électrons. Si l'on utilise cet argument, on ne peut justifier le fait que le rayon atomique diminue de gauche à droite.

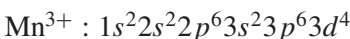
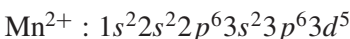


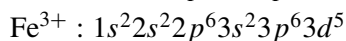
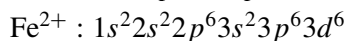
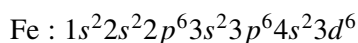
6. On constate que globalement, l'énergie de 3^e ionisation augmente de gauche à droite sur une ligne du tableau périodique. Elle évolue donc à l'inverse du rayon atomique. Par analogie avec le raisonnement sur l'énergie d'ionisation, on peut proposer que cette évolution est expliquée par le fait que plus le rayon atomique est petit, plus les électrons sont retenus par le noyau, donc plus il est difficile de les arracher : l'énergie d'ionisation augmente.

7. Une anomalie s'observe dans le tableau : l'énergie de 3^e ionisation du fer est plus faible que celle du manganèse. Le passage de Fe^{2+} à Fe^{3+} est plus facile que celui de Mn^{2+} à Mn^{3+} .

Écrivons les configurations électroniques des cations métalliques :

Lors de l'ionisation d'un métal de transition, on enlève les électrons à la couche $4s$ avant de retirer des électrons à la couche $3d$.





Il est facile de passer de Fe^{2+} à Fe^{3+} car Fe^{3+} possède une configuration électronique particulièrement stable due à la répartition homogène des électrons dans les 5 orbitales de type d (couche à demi-remplie avec tous les spins parallèles).

Cette particularité se rencontre aussi pour justifier l'exception à la règle de Klechkowski pour établir la configuration électronique du chrome :

$\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ au lieu de $\text{Cr} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^4$ car la situation où chaque orbitale $3d$ possède 1 électron ($3d^5$) est favorable.



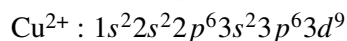
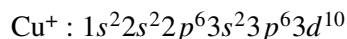
Il ne faudrait pas dire ici qu'un des ions mentionnés est instable. Mn^{2+} intervient comme coenzyme, Mn^{3+} est responsable de la couleur bleu-intense de composés appelés complexes. Fe^{2+} et Fe^{3+} sont présents dans l'hémoglobine.

Les cations des métaux de transition s'obtiennent en vidant une couche (Ns), comme c'est le cas lors du passage de Mn à Mn^{2+} ou Fe à Fe^{2+} .

L'existence des ions Fe^{3+} peut se justifier par un remplissage équivalent des 5 orbitales $3d$.

Ce remplissage équivalent des 5 orbitales $3d$ justifie également la configuration du cuivre ($Z = 29$) : $\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^{10}$ et non pas $4s^2 3d^9$.

Le cuivre est le site actif de l'hémocyanine, molécule impliquée dans le transport de l'oxygène chez les arthropodes et les mollusques. Dans l'hémocyanine, le cuivre se trouve sous forme de cation Cu^+ ou Cu^{2+} . Les configurations de ces cations sont obtenues également en vidant ($4s$) avant ($3d$) :



Liaisons

Exercice 15.1. Moment dipolaire et caractère ionique (d'après CCP 2009) *

Le difluor F_2

1. Quel est le schéma de Lewis de la molécule F_2 ?
2. Quelle est la nature de la liaison chimique entre les deux atomes de fluor dans la molécule F_2 .

Le fluorure de potassium KF

1. Donner la configuration électronique fondamentale du potassium ${}_{19}K$. Préciser son schéma de Lewis.
2. Où se situe le potassium dans le tableau périodique ? À quelle famille appartient-il ?
3. Quel est le schéma de Lewis de la molécule KF ?
4. Calculer le moment dipolaire de la molécule KF dans l'unité du système international puis en Debye.
5. Calculer le caractère ionique partiel de la molécule KF.
6. En déduire la nature de la liaison chimique entre l'atome de potassium et l'atome de fluor dans la molécule KF.

Le fluorure d'hydrogène

1. Quel est le schéma de Lewis de la molécule HF ?
2. Classer les longueurs de liaison de HF, HI, HBr et HCl de la plus petite à la plus grande.
3. La liaison HF est plus polaire que la liaison HCl. Proposer une interprétation.
4. Calculer le moment dipolaire de la molécule HF.
5. Calculer le caractère ionique partiel de la molécule HF.
6. En déduire la nature de la liaison chimique entre l'atome d'hydrogène et l'atome de fluor dans la molécule HF.

Données numériques : $1 \text{ Debye} = 3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

$$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

Composé	KF	HF
ℓ , longueur de liaison (pm)	213	92
q_F , charge partielle sur le fluor (C)	$-1,34 \cdot 10^{-19}$	$-6,56 \cdot 10^{-20}$

Cet exercice permet d'aborder les points suivants sur une liaison :

- son moment dipolaire ;
- son caractère ionique ;
- sa nature.

Dans cet exercice, il est question de liaisons avec l'atome de fluor qui possède 7 électrons de valence.



Le difluor

1. Le schéma de Lewis du difluor est $|\overline{\text{F}}-\overline{\text{F}}|$.

2. La liaison est covalente et non polaire.

Le fluorure de potassium

1. La structure électronique du potassium est $(1s)^2(2s^2)(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^1$. Cet atome possède un électron de valence. Son schéma de Lewis est donc : $\text{K}\bullet$

2. D'après sa configuration électronique, le potassium se situe dans la 4^e période et la première colonne. Il appartient à la famille des alcalins.

3. Le schéma de Lewis de la molécule KF est $\text{K}-\overline{\text{F}}|$.

4. La norme du moment dipolaire s'exprime en fonction de la charge partielle et de la longueur de liaison :

$$\mu = q \times \ell = 1,34 \cdot 10^{-19} \times 213 \cdot 10^{-12} = 2,85 \cdot 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$$

$$\mu = \frac{2,85 \cdot 10^{-29}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 8,57 \text{ D}$$

Le moment dipolaire d'une liaison est un vecteur dirigé de l'atome le plus électro-négatif (portant donc une charge partielle négative $-q$) vers l'atome le moins électro-négatif (qui porte alors la charge $+q$). Sa norme dépend de la charge partielle q et de la longueur de liaison.



5. Le caractère ionique partiel de la liaison s'écrit :

$$\delta = \frac{q}{e} = \frac{1,34 \cdot 10^{-19}}{1,60 \cdot 10^{-19}} = 0,84$$

6. D'après la question précédente, la liaison est à 84 % ionique.

Ceci explique que KF est souvent considéré comme un électrolyte fort :





Le fluorure d'hydrogène

1. Le schéma de Lewis de la molécule HF est le suivant : $\text{H} \text{---} \overline{\overline{\text{F}}}$.

2. Les longueurs de liaison dépendent des rayons atomiques des atomes. On sait que :

$$r_{\text{at}}(\text{F}) < r_{\text{at}}(\text{Cl}) < r_{\text{at}}(\text{Br}) < r_{\text{at}}(\text{I})$$

Sur une colonne du tableau périodique, les atomes sont de plus en plus gros quand on descend dans le tableau périodique car les orbitales atomiques de valence sont de plus en plus grosses.



Donc les liaisons évoluent de la même façon :

$$\ell(\text{HF}) < \ell(\text{HCl}) < \ell(\text{HBr}) < \ell(\text{HI})$$

3. Le moment dipolaire d'une liaison dépend de deux critères : la charge partielle q et la longueur de liaison ℓ .

Le fluor est plus électronégatif que le chlore donc $q_{\text{F}} > q_{\text{Cl}}$. Cela implique $\mu(\text{HF}) > \mu(\text{HCl})$.

HCl est plus longue que HF. Cela implique $\mu(\text{HF}) < \mu(\text{HCl})$.

Or, c'est la liaison HF qui est la plus polaire. Le facteur prédominant est donc l'électronégativité.

Quand il s'agit de comparer deux moments dipolaires, il faut toujours raisonner sur les deux critères : la différence d'électronégativité entre les atomes et la longueur de la liaison. Parfois, ces critères ne donnent pas la même conclusion : cela signifie que l'un des deux a un effet qui l'emporte.



4. Le moment dipolaire de HF possède la valeur suivante :

$$\begin{aligned} \mu &= q \times \ell = 6,56 \cdot 10^{-20} \times 92 \cdot 10^{-12} = 6,04 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m} \\ \mu &= \frac{6,04 \cdot 10^{-30}}{3,33 \cdot 10^{-30}} = 1,81 \text{ D} \end{aligned}$$

5. Le caractère ionique partiel de la liaison s'écrit :

$$\delta = \frac{q}{e} = \frac{6,56 \cdot 10^{-20}}{1,60 \cdot 10^{-19}} = 0,41$$

6. La liaison HF est à 59 % covalente.

Cela explique que HF est un acide : la liaison se rompt facilement ($\text{HF} \rightarrow \text{H}^+ + \text{F}^-$). En solution aqueuse, HF est un acide faible associé à $\text{pK}_a = 3,2$.

Exercice 15.2. Dans la colonne de l'azote.

D'après ENSTIM 2006 et DEUG de l'université d'Orsay 2006*

1. Donner un schéma de Lewis pour chacun des composés suivants, l'azote étant l'atome central : NH_3 , HNO_2 (H est lié à O), HNO_3 (H est lié à O), NO , NO_2 . Préciser la géométrie autour de l'atome d'azote.
2. Préciser la structure de Lewis de NO_3^- . Que vaut l'angle entre 2 liaisons NO ? Les 3 liaisons NO ont-elles même longueur ? Justifier.
3. Comment peut-on expliquer que NO_2 soit en équilibre avec N_2O_4 à température ambiante selon $2\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$?
4. Le phosphore appartient à la même colonne que l'azote et peut conduire à la molécule PF_5 . Préciser son schéma de Lewis. Pourquoi l'analogue n'existe-t-il pas avec l'azote ?
5. Donner les schémas de Lewis du diphosphore P_2 et du tétraphosphore P_4 (cette molécule est tétraédrique). La règle de l'octet est vérifiée dans les deux cas.
6. À l'état naturel, le phosphore se trouve sous forme de phosphates, tels que la fluoroapatite ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$). On rappelle que le calcium est un alcalino-terreux. Quelle est la charge q de l'ion phosphate PO_4^q ? Donner la structure de Lewis de cet ion et sa géométrie en discutant des angles et des longueurs de liaison.
7. L'arsenic se situe sous le phosphore. Il est susceptible de donner des ions arsénites AsO_3^{3-} . Quelle est leur structure de Lewis ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le schéma de Lewis (la nature des atomes et les électrons de valence sont précisés) ;
- les structures de Lewis (ensemble des formes mésomères d'une molécule) ;
- la géométrie de molécules en appliquant les règles de Gillespie (ou méthode V.S.E.P.R.) ;
- les schémas de Lewis de molécules contenant des atomes hypervalents.

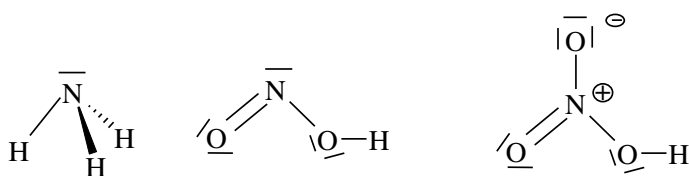
Dans cet exercice, il est question d'atomes situés dans la colonne de l'azote. Ils possèdent donc tous 5 électrons de valence.

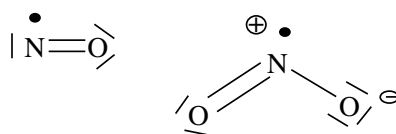
Le phosphore et l'arsenic sont des atomes hypervalents : ils peuvent réaliser jusqu'à 5 liaisons.

L'oxygène possède 6 électrons de valence.



1. Les schémas de Lewis de ces molécules sont :



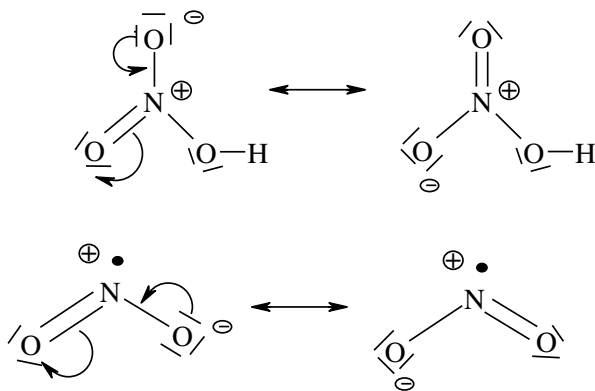


NO et NO_2 possèdent un électron célibataire. Ce sont des espèces radicalaires (ou radicaux).



Le terme radical employé en chimie (espèce possédant un électron célibataire) n'a pas la même signification que celui employé en biochimie pour les acides aminés (groupe noté généralement R).

L'énoncé demande un schéma de Lewis. Certaines molécules possèdent des formes mésomères :



NH_3 a une géométrie pyramide trigonale. HNO_2 est une molécule coudée. HNO_3 est une molécule plane trigonale. NO est linéaire et NO_2 est coudée.

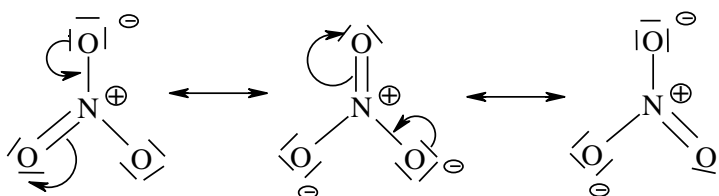
Les angles $\widehat{\text{HNH}}$ dans NH_3 sont inférieurs à 109° car la paire libre repousse les liaisons NH.

L'angle $\widehat{\text{ONO}}$ dans HNO_2 est inférieur à 120° pour la même raison.

L'angle $\widehat{\text{ONO}}$ dans NO_2 est supérieur à 120° car un électron célibataire repousse moins qu'une liaison.



2. La **structure** de Lewis de NO_3^- est donnée par l'ensemble de ses formes mésomères.



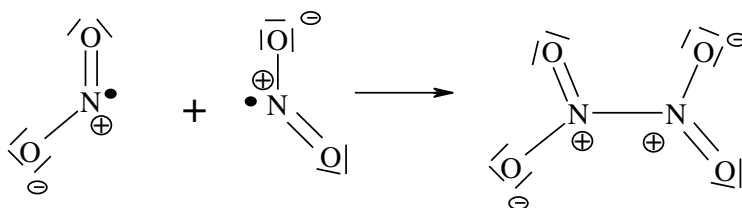
Les propriétés d'une molécule possédant des formes mésomères s'obtiennent en faisant une moyenne sur toutes ces formes mésomères. La géométrie de NO_3^- est plane trigonale régulière : les angles $\widehat{\text{ONO}}$ valent tous 120° et toutes les liaisons ont même longueur.

Ici, chaque liaison NO est une fois double et deux fois simple, les liaisons NO ont donc toutes la même longueur : la géométrie est régulière. On peut également affirmer que la longueur de la liaison NO est intermédiaire entre la longueur d'une simple liaison et celle d'une double liaison :

$$d_{\text{N-O}} < d_{\text{NO}} < d_{\text{N=O}}$$



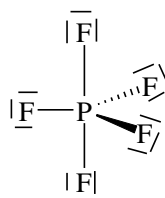
3. D'après la question 1, on constate que NO_2 a un électron célibataire. Deux molécules peuvent s'associer pour former une liaison simple :



On peut utiliser l'analogie avec deux atomes d'hydrogène s'associant pour donner H_2 .



4. Le schéma de Lewis de PF_5 est le suivant :



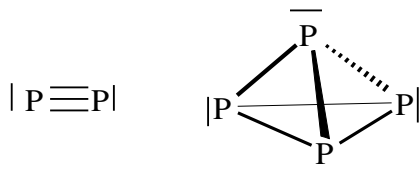
Le fluor est un halogène, il possède 7 électrons de valence et ne forme qu'une liaison simple avec un autre atome.

La géométrie est de type bipyramide trigonale.



Le phosphore est un atome hypervalent pour lequel la règle de l'octet n'est pas forcément respectée (ici, le phosphore s'entoure de 10 électrons). L'azote n'est pas un atome hypervalent donc ne peut s'associer avec 5 atomes de fluor.

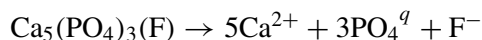
5. Pour respecter la règle de l'octet, chaque phosphore devra s'entourer de 8 électrons (ou 4 paires) :



Dans P_4 , les atomes de phosphore sont équivalents : ils forment trois liaisons simples et possèdent une paire libre.



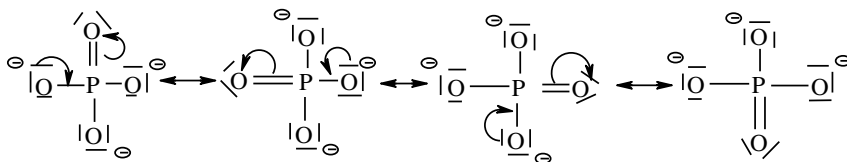
6. $Ca_5(PO_4)_3(F)$ est un composé neutre. C'est un électrolyte qui se décompose en ions. Le calcium, alcalino-terreux, donne des ions Ca^{2+} et le fluor, halogène, donne des ions F^- .



La charge doit être globalement neutre :

$$5 \times 2 + 3 \times q - 1 = 0 \text{ d'où } q = -3$$

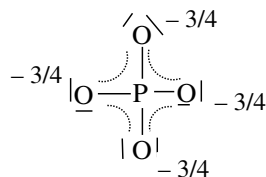
L'ion phosphate est PO_4^{3-} . Sa structure de Lewis est :



Sa géométrie est tétraédrique régulière : toutes les liaisons PO sont équivalentes. Les longueurs PO sont toutes identiques et les angles \widehat{OPO} valent tous 109° .

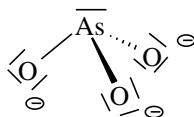
Les formes mésomères sont données ici sans respecter la géométrie de l'ion pour mieux mettre en évidence les déplacements électroniques.

L'ensemble des formes mésomères peut s'écrire sous une forme « condensée » appelée hybride de résonance où les électrons délocalisables sont représentés en pointillé (les liaisons et paires libres communes à toutes les formes mésomères sont représentées en trait plein) :





7. L'arsenic possède 5 électrons de valence. Le schéma de Lewis des ions arsénites est donc :



C'est un ion pyramide trigonal.

L'arsenic est un atome hypervalent : il peut donc s'entourer au plus de 5 paires.

Exercice 15.3. Résonance et mésomérie (d'après ENS 2005) *

Dans un nombre important de composés, l'explication correcte des longueurs de liaisons expérimentales fait appel au concept de mésomérie. Les distances d_{AB} relatives aux 3 éléments C, N et O, sont données ci-dessous en fonction de la multiplicité de la liaison AB.

A – B	d_{A-B} (pm)	d_{A-B} (pm)	d_{A-B} (pm)
C – C	154	134	120
C – N	147	126	116
C – O	143	120	116
N – N	145	125	110
N – O	145	120	–
O – O	147	121	–

1. Les ions carbonate CO_3^{2-} et nitrate NO_3^- ont des structures quasiment identiques : $\text{O} - \text{A} - \text{O} = 120^\circ$ ($\text{A} = \text{C}$ ou N) ; $d_{\text{CO}} = 129$ pm ; $d_{\text{NO}} = 122$ pm.

- Montrer que ces ions sont des espèces isoélectroniques.
- Donner leurs formules mésomères limites.
- Interpréter leur structure en termes d'hybride de résonance. Calculer les longueurs des liaisons A – O et commenter les valeurs obtenues au vu des données du tableau.

2. Le protoxyde d'azote a pour formule N_2O .

- Écrire les formules mésomères limites pour N_2O sachant que l'atome central est un atome d'azote.
- Commenter ce résultat sachant que les longueurs réelles des liaisons sont respectivement $d_{\text{NN}} = 113$ pm et $d_{\text{O}} = 119$ pm.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

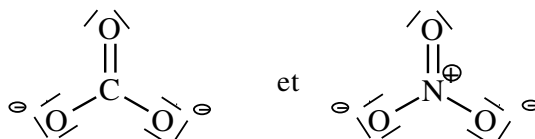
- le schéma de Lewis (la nature des atomes et les électrons de valence sont précisés) ;

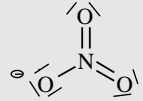
- les structures de Lewis (ensemble des formes mésomères d'une molécule) ;
- la relation entre formes mésomères et propriétés structurales.



1. a) Des espèces sont dites isoélectroniques si elles ont le même nombre d'atomes et le même nombre d'électrons de valence.

Ces deux ions possèdent chacun 4 atomes et ont pour schéma de Lewis :

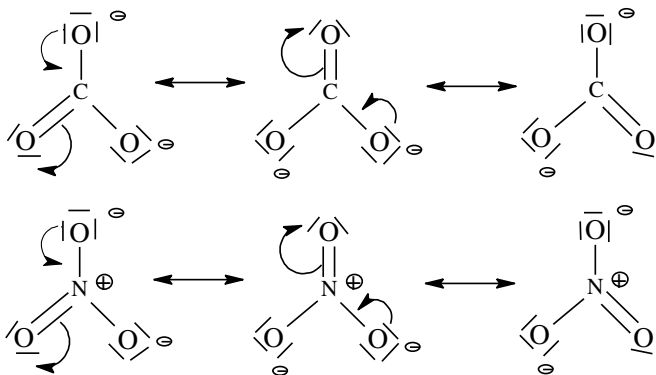


Pour l'ion nitrate, ne pas écrire que son schéma de Lewis est  car l'atome d'azote n'est pas hypervalent (il ne peut s'entourer de plus de 4 paires).



Ils possèdent donc chacun 24 électrons de valence. Ces deux ions sont bien des espèces isoélectroniques.

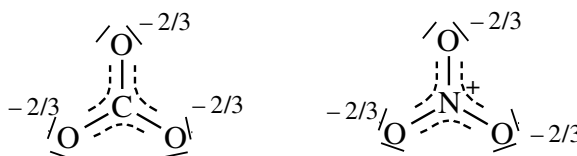
b) Les formules mésomères limites sont :



Les formes mésomères sont données ici en respectant la géométrie de l'ion (plane trigonale autour de l'atome de carbone ou de l'atome d'azote).



c) L'ensemble des formes mésomères peut s'écrire sous une forme « condensée » appelée hybride de résonance où les électrons délocalisables sont représentés en pointillé (les liaisons et paires libres communes à toutes les formes mésomères sont représentées en trait plein) :



Pour les ions carbonate, d'après leur hybride de résonance, on constate que les liaisons CO sont toutes les trois équivalentes et intermédiaires entre une double et une simple liaison. D'où :

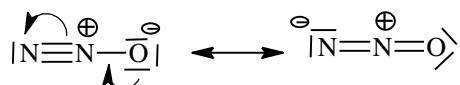
$$d_{C=O} < d_{CO} < d_{C-O}$$

Avec le même raisonnement pour les ions nitrate, il vient :

$$d_{N=O} < d_{NO} < d_{N-O}$$

2. Le protoxyde d'azote est plus connu sous le nom de gaz hilarant.

a) En considérant un azote comme atome central, les formules mésomères sont :



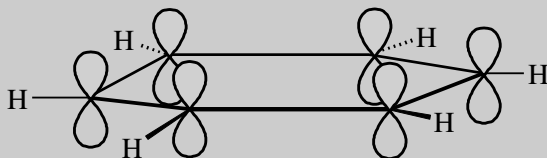
b) Ce résultat est bien en accord avec les longueurs réelles des liaisons car d'après les formes mésomères, la liaison est intermédiaire entre une triple et une double liaison et la liaison est intermédiaire entre une double et une simple liaison.

$$\begin{array}{l} d_{N \equiv N} < d_{NN} < d_{N=N} \\ d_{N=O} < d_{NO} < d_{N-O} \end{array}$$

Exercice 15.4. Benzène, aromaticité, énergie de résonance (d'après culture scientifique 2008) **

Le benzène est un composé aromatique de formule brute C_6H_6 , dont la structure est demeurée inconnue jusqu'en 1865. Kékulé a alors proposé (après avoir rêvé qu'un serpent se mordait la queue) une structure cyclique du benzène.

1. Donner la structure de Lewis du benzène et identifier les orbitales schématisées ci-dessous.



2. La structure du benzène a finalement été déterminée par diffraction des rayons X. On a ainsi montré que toutes les liaisons entre atomes de carbone ont la même longueur et se situent entre une liaison simple et une liaison double.

Interpréter cette longueur des liaisons entre atomes de carbone dans le benzène.

3. Donner les règles d'Hückel justifiant le caractère aromatique d'un composé.

4. Le benzène et le cyclohexène, suite à l'action de H_2 , conduisent au cyclohexane. Cette réaction est appelée réaction d'hydrogénation. Lors de l'hydrogénation du benzène, une énergie de $-208 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est libérée. Lors de l'hydrogénation du cyclohexène, une énergie de $-119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ est libérée.



benzène



cyclohexène



cyclohexane

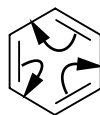
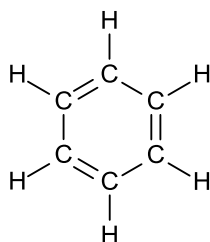
Déterminer l'énergie de résonance du benzène.

Cet exercice permet, à partir de la molécule de benzène, d'aborder les points suivants :

- l'aromaticité ;
- l'énergie de résonance.



1. Le benzène est une molécule cyclique contenant trois doubles liaisons :

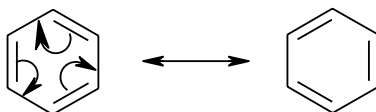


écriture topologique

Chaque atome de carbone adopte une géométrie plane trigonale. La molécule de benzène est donc globalement plane.

Les orbitales représentées dans l'énoncé sont des orbitales atomiques du carbone de type ($2p$), perpendiculaires au plan de la molécule : ces orbitales atomiques se recouvrent en formant des orbitales moléculaires de type π .

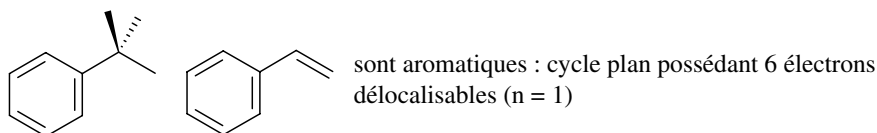
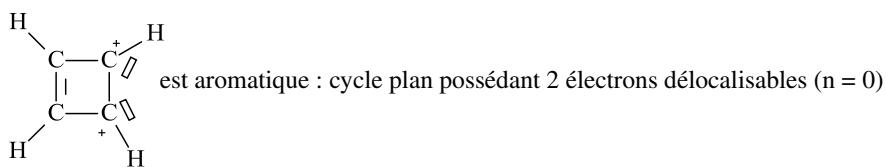
2. Les longueurs de liaison s'interprètent en s'intéressant aux formes mésomères du benzène :



En faisant une moyenne sur ces deux formes mésomères, on constate que chaque liaison est une fois simple et une fois double. Elles sont donc toutes équivalentes et ont ainsi même longueur.

3. Selon la règle de Hückel, pour qu'une molécule soit aromatique, elle doit posséder une partie cyclique, plane, contenant $(4n + 2)$ électrons délocalisables où n est un entier naturel.

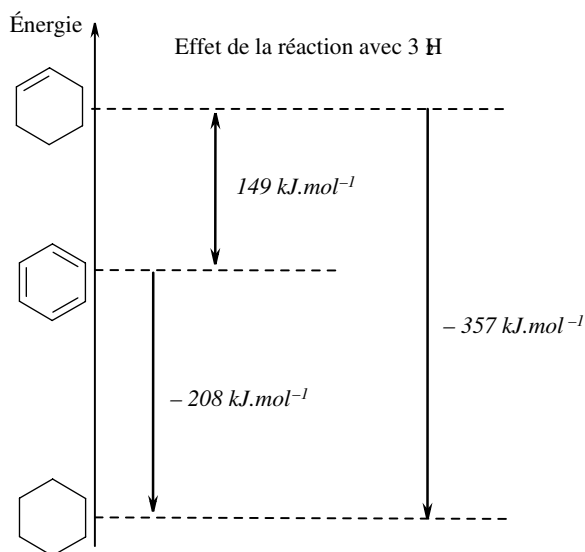
La partie cyclique doit être plane et contenir $(4n + 2)$ électrons délocalisables. Si un autre endroit de la molécule n'est pas plan, la molécule sera quand même aromatique. Les électrons délocalisables n'appartenant pas au cycle n'entrent pas en considération.



4. Pour hydrogéner le benzène en cyclohexane, trois molécules de H_2 sont nécessaires. Pour hydrogéner le cyclohexène en cyclohexane, une molécule de H_2 est nécessaire.

Pour pouvoir comparer les deux situations, il faut calculer l'énergie libérée lorsque 3 molécules de cyclohexène réagissent avec 3 molécules de H_2 pour donner du cyclohexane : $3 \times (-119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) = -357 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

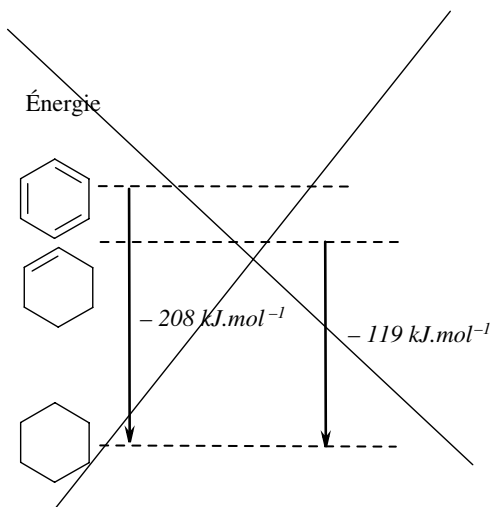
Traduisons ce raisonnement sur un diagramme énergétique :



Nous constatons alors que le benzène est plus stable de $149 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cette énergie est par définition l'énergie de résonance du benzène.

L'énergie de résonance traduit la stabilité particulière des molécules aromatiques par rapport aux molécules non aromatiques.

Le point le plus délicat de cet exercice est de penser à multiplier par 3 l'énergie libérée par le cyclohexène. Si l'on omet de multiplier par 3, le diagramme énergétique serait le suivant (voir page suivante).



On en conclurait que le benzène est moins stable que le cyclohexène, ce qui est faux puisque le benzène est une molécule aromatique, réputée pour être particulièrement stable !

Liaisons intermoléculaires

Exercice 16.1. Évolution des températures d'ébullition (d'après ENS Cachan 2004) *

1. Rappeler brièvement ce qu'est une liaison hydrogène (conditions d'existence, énergie mise en jeu). Vous donnerez deux exemples de liaison hydrogène en milieu liquide, dont au moins un concernant des macromolécules biologiques.

La figure ci-dessous représente l'évolution des températures d'ébullition (sous la pression atmosphérique normale) des composés hydrogénés des éléments des colonnes 14, 15 et 16 du tableau périodique, en fonction du numéro de la période à laquelle appartient l'élément.

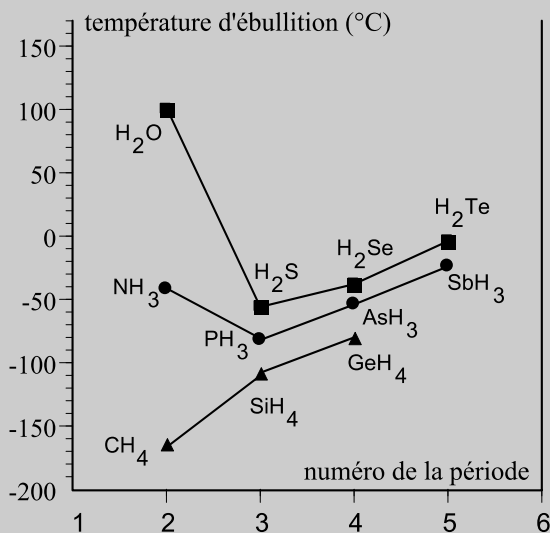


Figure 1

2. Interpréter l'évolution des températures d'ébullition des composés hydrogénés des éléments de la colonne 14.

3. À partir de la 3^e période, les éléments des colonnes 15 et 16 suivent la même évolution. Proposer une explication.

4. Expliquer en quoi H_2O et NH_3 constituent des exceptions.

5. Expliquer pourquoi la température d'ébullition de H_2O est plus grande que celle de NH_3 .

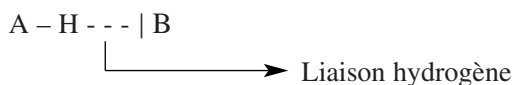
6. Proposer une interprétation pour l'évolution des températures d'ébullition de PH_3 et H_2S .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la liaison hydrogène ;
- les liaisons de Van der Waals ;
- l'évolution des températures d'ébullition de composés hydrogénés.



1. La liaison hydrogène est une liaison faible qui s'établit entre un hydrogène porté par un atome A électronégatif (tel que O, N, F) et un atome | B ou un anion | B^- présentant un doublet libre (tel que O, N, F).



La liaison hydrogène est la plus forte des liaisons faibles avec une énergie de l'ordre de quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

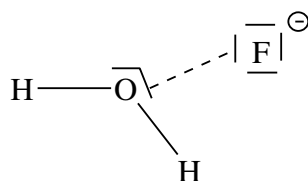
Une liaison hydrogène est d'autant plus forte que les atomes peuvent s'aligner et que la distance entre l'hydrogène et la paire libre est faible.



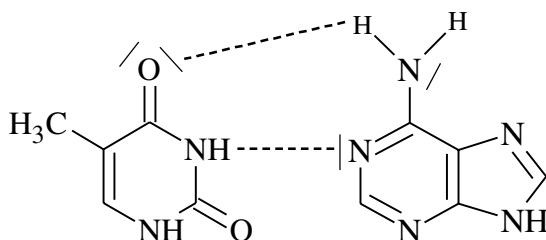
Il ne peut y avoir de liaisons hydrogène entre un atome présentant un doublet libre et un atome d'hydrogène porté par un carbone car un carbone n'est pas un atome assez électronégatif.



Nous pouvons citer par exemple la liaison hydrogène qui s'établit entre une molécule d'eau et un ion fluorure F^- , qui explique la solubilité de cet ion dans l'eau.



Par ailleurs, de nombreuses liaisons hydrogènes expliquent la structure en double hélice de l'ADN, dont ci-dessous deux liaisons hydrogènes entre la thymine et l'adénine :



2. Dans la colonne 14, les température d'ébullition évoluent de la sorte :

$$T_{\text{eb}}(\text{CH}_4) < T_{\text{eb}}(\text{SiH}_4) < T_{\text{eb}}(\text{GeH}_4).$$

L'ébullition correspond au passage de l'état liquide (les molécules sont liées par des interactions de type Van der Waals, voire liaisons hydrogènes) à l'état gazeux (idéalement, pas d'interaction entre les molécules).

Les molécules CH_4 sont non polaires donc entre les différentes molécules de CH_4 en phase liquide existent des liaisons de type London.

Le même raisonnement s'applique pour les molécules SiH_4 ou GeH_4 .

L'énergie des liaisons de type London dépend de la polarisabilité de la molécule donc de sa taille.

Quand on descend dans une colonne du tableau périodique, la taille des atomes augmente donc la polarisabilité évolue de la sorte :

$$\alpha(\text{CH}_4) < \alpha(\text{SiH}_4) < \alpha(\text{GeH}_4).$$

L'énergie nécessaire pour rompre les liaisons de London évolue de la même façon, il en est de même de la température d'ébullition.

La température d'ébullition est liée à une énergie thermique par la relation : $E_{\text{thermique}} = RT_{\text{ébullition}}$ ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). Si la température d'ébullition est élevée, l'énergie nécessaire pour casser les liaisons intermoléculaires l'est aussi, ce qui signifie que ces liaisons sont fortes.

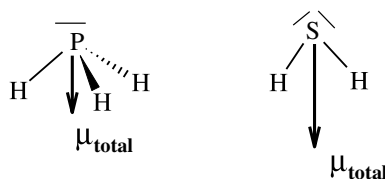


3. Dans la colonne 15, la même évolution est observée pour les températures d'ébullition à partir de la 3^e période :

$$T_{\text{eb}}(\text{H}_3\text{P}) < T_{\text{eb}}(\text{H}_3\text{AS}) < T_{\text{eb}}(\text{H}_3\text{Sb})$$

Il en est de même pour la colonne 16.

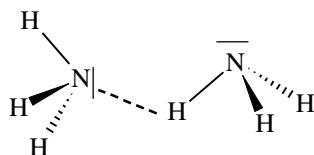
Dans ces deux colonnes, les molécules sont polaires.



Entre différentes molécules polaires, il existe des liaisons de type Keesom, Debye et London. Parmi les liaisons de Van der Waals, la plus importante est

la liaison de London. On se retrouve ainsi dans le cas de la question 2. L'interprétation est donc similaire.

4. Entre les molécules de NH_3 , il existe des liaisons de type hydrogène car N est assez électronégatif.



Les liaisons hydrogènes (quelques dizaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) sont plus fortes que des liaisons de Van der Waals (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Il faut donc fournir plus d'énergie pour casser des liaisons hydrogènes : $T_{\text{eb}}(\text{H}_3\text{N}) > T_{\text{eb}}(\text{H}_3\text{P})$.

On fait un raisonnement analogue pour expliquer $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) > T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{S})$.

O est plus électronégatif que N. Par conséquent, les liaisons hydrogènes entre molécules H_2O sont plus fortes que celles entre molécules NH_3 .

Donc $T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{O}) > T_{\text{eb}}(\text{H}_3\text{N})$.

$T_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{S}) > T_{\text{eb}}(\text{H}_3\text{P})$ s'interprète par des liaisons plus fortes entre les molécules de H_2S .

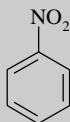
H_2S est plus polaire que H_3P car S est plus électronégatif que P, donc les liaisons de type Debye et Keesom sont plus fortes pour H_2S . Cela entraîne une température d'ébullition plus élevée.

La polarisabilité n'est pas ici le facteur prédominant pour expliquer cette différence car H_2S est plus petit que H_3P et cette tendance conduit à la mauvaise conclusion.

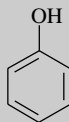
Exercice 16.2. Températures d'ébullition des nitrophénols **

Le tableau ci-dessous donne les températures d'ébullition des nitrophénols sous la pression :

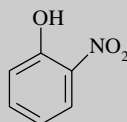
Espèce	1,2-nitrophénol	1,3-nitrophénol	1,4-nitrophénol
Température d'ébullition	116°C	194°C	201°C



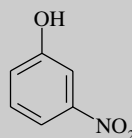
nitrobenzène



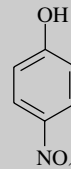
phénol



1,2-nitrophénol



1,3-nitrophénol



1,4-nitrophénol

1. Expliquer la différence importante de température d'ébullition entre le 1,2-nitrophénol et les deux autres molécules.
2. Le moment dipolaire du nitrobenzène vaut $\mu_N = 4,27$ D, μ_N est dirigé du groupe $-\text{NO}_2$ vers le cycle. Celui du phénol vaut $\mu_P = 1,60$ D, μ_P est dirigé du cycle vers le groupe $-\text{OH}$. En écrivant une forme mésomère judicieuse du nitrobenzène et du phénol, justifier le sens des moments dipolaires. (On supposera que les liaisons C–H ont un moment dipolaire nul.)
3. Attribuer les moments dipolaires suivants aux 1,2-nitrophénol, 1,3-nitrophénol et 1,4-nitrophénol : $\mu_1 = 5,25$ D, $\mu_2 = 3,73$ D et $\mu_3 = 5,87$ D.
4. Pourquoi le 1,3-nitrophénol et le 1,4-nitrophénol ont-ils des températures d'ébullition très voisines ? Comment pourrait-on expliquer la différence ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

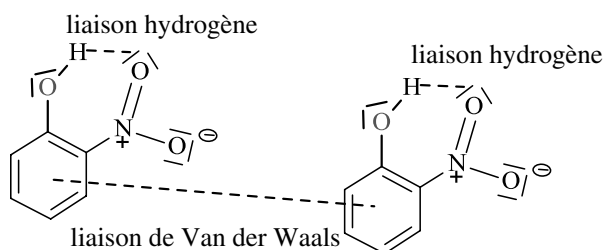
- la comparaison des températures d'ébullition des nitrophénol ;
- le moment dipolaire d'une molécule à partir des moments dipolaires des liaisons la constituant.

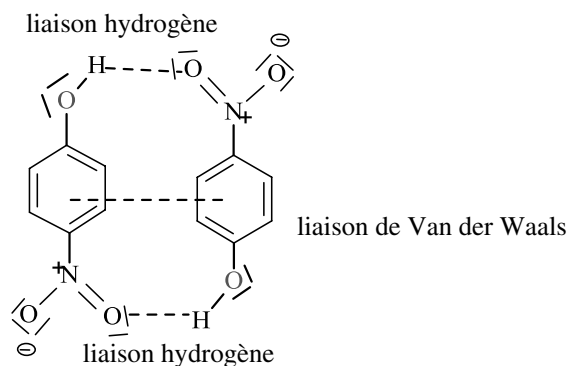
L'ébullition est le passage de la phase liquide (présence de liaisons intermoléculaires) à la phase gaz (pas de liaisons intermoléculaires). Pour passer de la phase liquide à la phase gaz, des liaisons intermoléculaires doivent être rompues. Plus ces liaisons sont fortes, plus l'énergie (thermique) pour les casser est grande, plus la température d'ébullition est élevée.

Deux molécules, possédant un moment dipolaire permanent, peuvent établir entre elles des liaisons de Van der Waals, de type Keesom, Debye et London. En plus de ces liaisons, peuvent se mettre en place des liaisons hydrogènes (voir conditions dans l'exercice 16.1.).

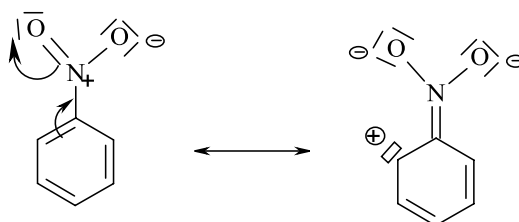


1. Le 1,2-nitrophénol peut former des liaisons hydrogènes intramoléculaires. Les liaisons intermoléculaires sont donc de type Van der Waals uniquement. Les deux autres molécules ne forment pas de liaisons hydrogènes intramoléculaires fortes mais forment des liaisons hydrogènes intermoléculaires, en plus des liaisons de Van der Waals. Les liaisons de Van der Waals sont plus faibles que les liaisons hydrogènes donc plus faciles à rompre : la température d'ébullition du 1,2-nitrophénol est bien plus faible que celles des autres molécules.

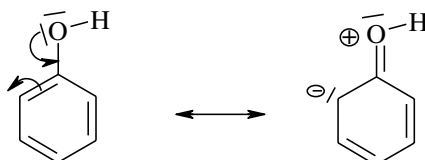




2. Le moment dipolaire est un vecteur dirigé de la charge négative vers la charge positive.

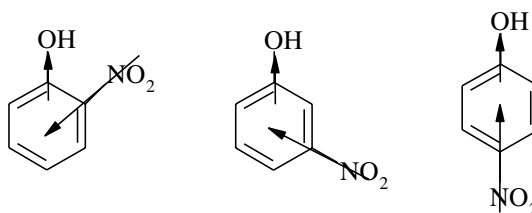


Ces deux formes mésomères prouvent que le moment dipolaire du nitrobenzène est dirigé du groupe $-\text{NO}_2$ vers le cycle.



Pour le phénol, le moment dipolaire est dirigé du cycle vers le groupe $-\text{OH}$.

3. Le moment dipolaire d'une molécule est la somme vectorielle des moments dipolaires des liaisons polaires de cette molécule :



1,2-nitrophénol

1,3-nitrophénol

1,4-nitrophénol

Les moments dipolaires μ_N et μ_P ne sont pas dans le même sens pour le 1,2-nitrophénol ; le moment dipolaire est donc le plus petit : $\mu_2 = 3,73 \text{ D}$.

Les moments dipolaires ont même direction et même sens pour le 1,4-nitrophénol, donc on lui associe le plus grand moment dipolaire : $\mu_3 = 5,87 \text{ D}$. Le moment dipolaire du 1,3-nitrophénol vaut donc $\mu_1 = 5,25 \text{ D}$.

4. Le 1,3-nitrophénol et le 1,4-nitrophénol ont des températures d'ébullition voisines car pour tous les deux, les liaisons intermoléculaires sont des liaisons hydrogènes.

En plus des liaisons hydrogènes, ils établissent également des liaisons intermoléculaires de type Van der Waals. Le 1,4-nitrophénol a un moment dipolaire permanent plus élevé, donc les liaisons de Van der Waals intermoléculaires sont plus fortes que celles du 1,3-nitrophénol : sa température d'ébullition est plus grande.

Exercice 16.3. Liaisons hydrogènes, température d'ébullition et pK_a **

Le tableau 1 ci-dessous donne les pK_a à 25°C de trois diacides carboxyliques dans l'eau. On rappelle par ailleurs que le pK_a de l'acide éthanoïque vaut 4,7.

	pK_{a1}	pK_{a2}
Acide (Z)-but-2-ènedioïque (acide maléique)	2,0	6,3
Acide (E)-but-2-ènedioïque (acide fumarique)	3,1	4,5
Acide butanedioïque (acide succinique)	4,2	5,6

L'acide maléique et l'acide fumarique présentent la même formule semi-développée : $\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$. L'acide butanedioïque a la formule semi-développée suivante : $\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$.

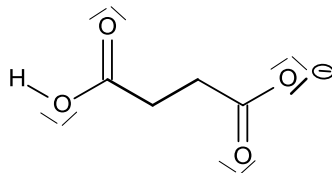
- Justifier l'évolution des pK_{a1} pour les trois acides du tableau et les comparer au pK_a de l'acide éthanoïque.
- Expliquer pourquoi le pK_{a2} de l'acide maléique est supérieur à celui de l'acide fumarique.

Cet exercice permet d'aborder l'influence de la liaison hydrogène sur les propriétés acides d'acides carboxyliques.

Point méthode : Un acide est une espèce susceptible de libérer un ou plusieurs protons H^+ . Plus un acide est fort, plus il cède facilement ses protons et plus son pK_a est petit. Plus la base conjuguée d'un acide est stabilisée (par effet mésomère ou par effet inductif attracteur ou par existence d'une liaison hydrogène intramoléculaire qui forme un cycle, ce qui est stabilisant), plus l'acide conjugué est fort et son pK_a petit.



1. On s'intéresse ici à la première acidité des trois acides carboxyliques. La base conjuguée de l'acide butanedioïque est stabilisée par l'effet inductif attracteur du groupe $-\text{COOH}$:

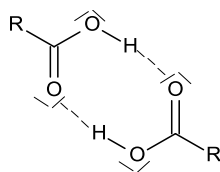


Cette stabilisation est faible car les effets inductifs s'atténuent en se propageant.

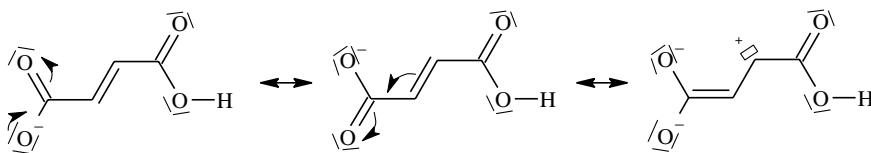
De plus, on ne peut envisager l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires (une liaison hydrogène intramoléculaire formerait un cycle à 7 atomes, ce qui est peu favorable, les cycles les plus favorables sont ceux comportant 5 ou 6 atomes).

Donc le pK_{a1} est du même ordre de grandeur que celui de l'acide éthanoïque (valeur caractéristique du pK_a des acides carboxyliques).

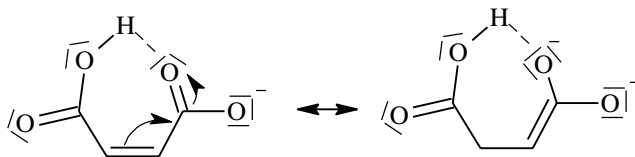
Pour des solutions concentrées, les acides carboxyliques présentent des dimères formés à partir de deux liaisons hydrogènes :



La base conjuguée de l'acide fumarique est stabilisée par mésomérie, donc ce dernier sera plus fort que l'acide butanedioïque, d'où un pK_{a1} plus petit.

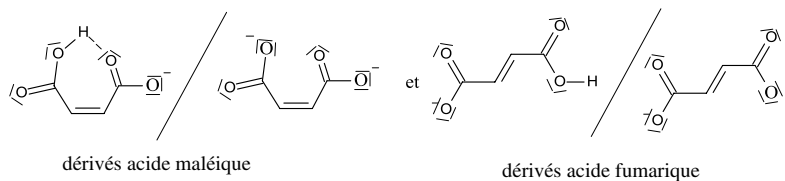


La base conjuguée de l'acide maléique est non seulement stabilisée par mésomérie mais aussi par le développement d'une liaison hydrogène intramoléculaire.



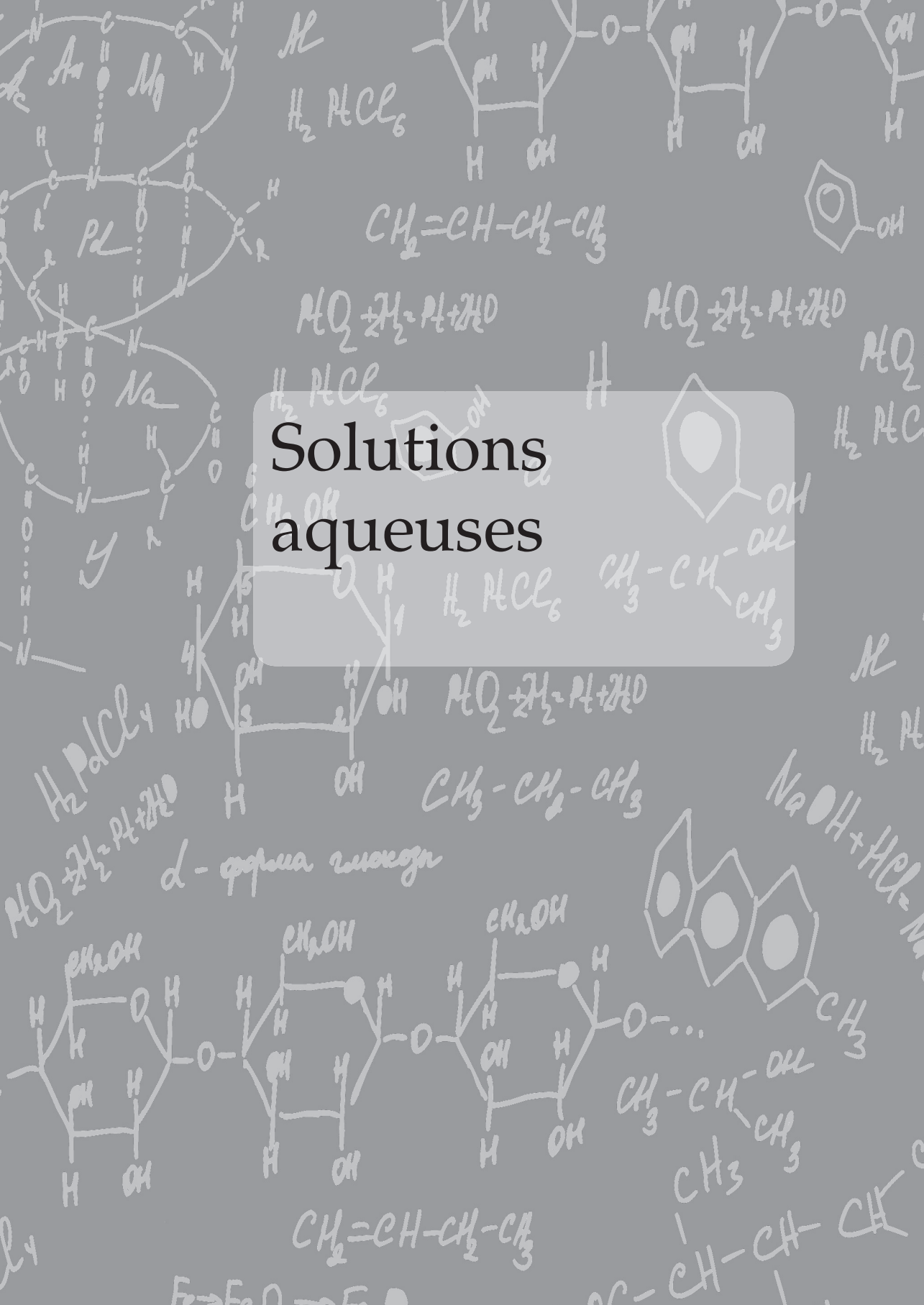
Par conséquent, l'acide maléique sera plus fort que l'acide fumarique, d'où un pK_{a1} encore plus petit.

2. On s'intéresse ici à la deuxième acidité donc aux couples :



Les deux bases sont stabilisées par mésomérie et ont le même nombre de formes mésomères. La base conjuguée de l'acide malique est moins stable car les sites chargés négativement sont plus proches. Le second pK_a de l'acide malique est donc plus élevé que celui de l'acide fumarique.

Solutions aqueuses



Couples acido-basiques et calculs de pH



On note $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et $\omega = [\text{HO}^-]$, les concentrations à l'équilibre de H_3O^+ et HO^- .

Exercice 17.1. Détermination d'un pK_a par conductimétrie et par spectrophotométrie (d'après capes 2004) *

Détermination d'un pK_a par conductimétrie

La conductivité d'une solution d'acide éthanoïque CH_3COOH à $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ vaut $\sigma = 151,8 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

- Déterminer le coefficient de dissociation de l'acide éthanoïque.
- Trouver la valeur du pK_a du couple acide éthanoïque/ion éthanoate.

On donne les conductivités molaires équivalentes limites (en $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) :

H_3O^+	CH_3COO^-
350	40,9

Détermination d'un pK_a par spectrophotométrie

On souhaite déterminer le pK_a du bleu de bromothymol BBT, noté HIn en milieu acide. Pour cela, on mesure l'absorbance pour une longueur d'onde donnée λ_1 de trois solutions de même concentration en BBT, notée C_0 :

- la première en milieu fortement acide : $A_a = 0,196$;
- la seconde en milieu fortement basique : $A_b = 0,076$
- la troisième à $\text{pH} = 7,10$ où sont présentes les deux formes : $A = 0,140$.

HIn et sa base conjuguée In^- absorbent tous deux à la longueur d'onde λ_1 .

- Montrer que le rapport des concentrations en forme basique In^- et acide HIn peut s'écrire :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{A_a - A}{A - A_b}$$

- En déduire, en justifiant, le pK_a du couple HIn/In^- .

Dans cet exercice, il est question de déterminer le pK_a d'un acide faible par conductimétrie (la loi de Kohlrausch sera utilisée) et par spectrophotométrie (on fera appel à la loi de Beer-Lambert).

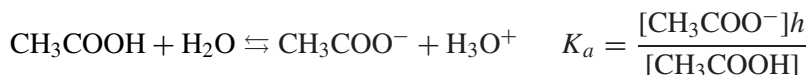


1. Le coefficient de dissociation d'un acide est par définition :

$$\alpha = \frac{\text{quantité de matière dissociée}}{\text{quantité de matière initiale}}$$

Point méthode : Pour exprimer le coefficient de dissociation, il faut au préalable faire un tableau d'avancement sur la réaction de l'acide sur l'eau. Ce tableau peut se faire directement avec les concentrations (le volume de la solution étudiée est inchangé, comme ce serait le cas par exemple lors d'un dosage).

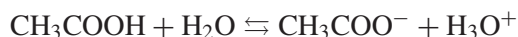
Une bonne habitude à prendre est de préciser la constante d'équilibre (et sa valeur si possible) à chaque fois que l'on écrit une réaction.



E.I. C_0

Eq $C_0(1 - \alpha) \qquad C_0\alpha \qquad C_0\alpha = h$

En effet, si l'on raisonne en quantité de matière :



E.I. n_0

Eq $n_0 - n \qquad n \qquad n$

D'après la définition du coefficient de dissociation, $\alpha = \frac{n}{n_0}$

Eq $n_0 - n_0\alpha \qquad n_0\alpha \qquad n_0\alpha$

Il suffit ensuite de diviser par le volume pour obtenir le bilan en concentrations donné plus haut.

Le coefficient de dissociation est lié à la concentration des espèces ioniques CH_3COO^- et H_3O^+ . Faisons appel à la loi de Kohlrausch pour exprimer ces concentrations en fonction de la conductivité.



D'après la loi de Kohlrausch :

$$\sigma = \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}^0 [\text{CH}_3\text{COO}^-] + \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}^0 [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\sigma = (\lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}^0 + \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}^0) C_0\alpha$$

Ainsi, le coefficient de dissociation s'obtient grâce à la relation :

$$\alpha = \frac{\sigma}{C_0(\lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}^0 + \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}^0)}$$

$$\alpha = \frac{151,8 \cdot 10^{-4}}{1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \times (40,9 + 350) \cdot 10^{-4}} = 0,0388$$

$$151,8 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} = 151,8 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1} = 151,8 \cdot 10^{-6} \cdot 10^2 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

En effet, « si on a $151,8 \cdot 10^{-6} \text{ S}$ dans 1 cm, on en a 100 fois plus dans 1 m ».



2. En utilisant le tableau d'avancement, on peut écrire :

$$K_a = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]h}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C_0^2 \alpha^2}{1 - \alpha}$$

$$pK_a = -\log\left(\frac{C_0 \alpha^2}{1 - \alpha}\right) = 4,80$$

Pour faire l'application numérique, on prend la valeur exacte donnée par la calculatrice et non pas la valeur approchée donnée en résultat de la question précédente.



Les concentrations s'expriment ici en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



3. Écrivons la loi de Beer-Lambert dans les trois situations :

$$A_a = \varepsilon_{HIn} \ell C_0$$

$$A_b = \varepsilon_{In^-} \ell C_0$$

$$A = \varepsilon_{HIn} \ell [HIn] + \varepsilon_{In^-} \ell [In^-] \text{ avec } C_0 = [HIn] + [In^-]$$

En milieu fortement acide, on est dans le domaine de prédominance de HIn donc $[HIn] = C_0$. En milieu fortement basique, on est dans le domaine de prédominance de In^- donc $[In^-] = C_0$. Nous avons, de plus, utilisé le fait que l'absorbance est une grandeur additive.



Exprimons $[HIn]$ et $[In^-]$:

$$A = \frac{A_a}{C_0} [HIn] + \frac{A_b}{C_0} [In^-] = \frac{A_a}{C_0} [HIn] + \frac{A_b}{C_0} (C_0 - [HIn])$$

$$A = (A_a - A_b) \frac{[HIn]}{C_0} + A_b$$

$$A - A_b = (A_a - A_b) \frac{[HIn]}{C_0}$$

$$[HIn] = C_0 \frac{A - A_b}{A_a - A_b}$$

$$[In^-] = C_0 - [HIn] = C_0 - C_0 \frac{A - A_b}{A_a - A_b} = C_0 \frac{A_a - A}{A_a - A_b}$$

On trouve bien le rapport donné par l'énoncé :

$$\frac{[In^-]}{[HIn]} = \frac{A_a - A}{A - A_b}$$

4. Exprimons la constante d'acidité :

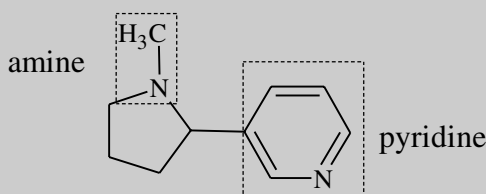
$$K_a = \frac{[In^-]h}{[HIn]}$$

$$pK_a = \text{pH} - \log \left(\frac{[In^-]}{[HIn]} \right) = \text{pH} - \log \left(\frac{A_a - A}{A - A_b} \right)$$

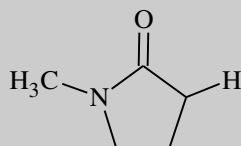
$$pK_a = 7,10 - \log \left(\frac{0,196 - 0,140}{0,140 - 0,076} \right) = 7,16$$

Exercice 17.2. pK_a et schéma de Lewis (d'après G2E 2008) **

La nicotine est un alcaloïde présent dans les feuilles de tabac (son pourcentage massique peut aller jusqu'à 14 %). La formule topologique de la nicotine est donnée ci-dessous :



1. Les valeurs des deux pK_a de la nicotine sont 3,10 et 8,00. Représenter le diagramme de prédominance des espèces acide-base de la nicotine en précisant le schéma de Lewis des espèces H_2B^{2+} et HB^+ associées à la nicotine B (sachant que les amines sont plus basiques que les pyridines).
2. La nicotine peut facilement passer la membrane cellulaire des poumons quand elle est sous sa forme basique B. Calculer le pourcentage de forme basique de la nicotine dans le plasma sanguin dont le pH est égal à 7,40.
3. Certains fabricants ajoutent dans les cigarettes des dérivés ammoniacaux qui, pendant la combustion de la cigarette, libèrent de l'ammoniac. Quelle conséquence cet ajout a-t-il ?
4. La synthèse de la nicotine peut être réalisée à partir de la N-méthylpyrrolidone :



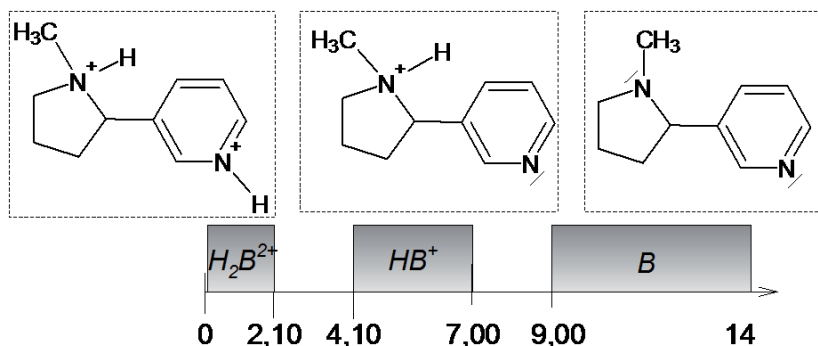
L'hydrogène représenté sur le schéma de Lewis ci-dessus est acide. Justifier.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le lien entre le schéma de Lewis et les propriétés acido-basiques d'une molécule ;
- le diagramme de prédominance ;
- la notion d'acidité d'un hydrogène (rencontrée en chimie organique).

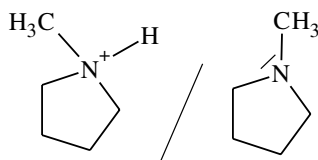


1. Les schémas de Lewis associés aux espèces acido-basiques liées à la nicotine sont les suivants :



Les propriétés basiques de la nicotine sont dues aux paires libres situées sur les atomes d'azote, capables de capter un ion H^+ pour former une liaison N–H.

Les amines sont plus basiques que les pyridines donc le couple



est associé à un pK_a plus élevé.



2. D'après le diagramme de prédominance des espèces, $pH = 7,40$ correspond à un domaine de majorité des espèces HB^+ et B . On néglige ainsi la présence de H_2B^{2+} .

Le pourcentage de la forme basique est défini par : $\frac{[B]}{C_T} \times 100$ où C_T est la concentration totale. Pour $pH = 7,40$, on peut écrire $C_T = [B] + [HB^+]$. Faisons appel à la constante d'acidité liée à ce couple :

$$K_{a2} = \frac{[B]h}{[HB^+]}$$

$$[HB^+] = \frac{[B]h}{K_{a2}}$$

$$\text{Donc : } C_T = [\text{B}] + \frac{[\text{B}]h}{K_{a2}} = [\text{B}] \left(1 + \frac{h}{K_{a2}} \right) = [\text{B}] \left(\frac{K_{a2} + h}{K_{a2}} \right).$$

Le pourcentage de la forme basique est donc égal à :

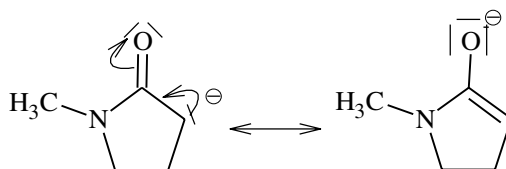
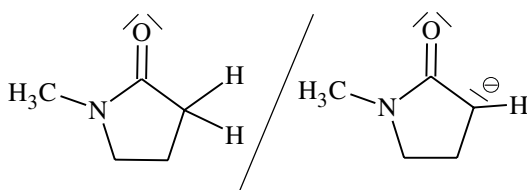
$$\frac{K_{a2}}{K_{a2} + h} \times 100 = \frac{10^{-8}}{10^{-8} + 10^{-7,4}} \times 100 = 20 \%$$

3. L'ammoniac NH_3 est une espèce basique. Cette espèce augmente le pH et ainsi, on peut se retrouver dans le domaine de prédominance de B, forme de la nicotine qui passe facilement à travers la membrane cellulaire des poumons !

4. Montrons que la base conjuguée est particulièrement stable.

Point méthode : Une démarche générale lorsqu'on veut montrer qu'une espèce HA est acide est de représenter le schéma de Lewis de la base conjuguée A^- et de montrer que cette base est stabilisée (par effet inductif attracteur ou par mésomérie ou par l'existence de liaisons hydrogènes intramoléculaires). En effet, plus la base est stable, plus l'équilibre $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{A}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ est en faveur des produits, plus la constante d'équilibre K_a est grande, plus le pK_a est petit, meilleur est l'acide.

Le schéma de Lewis de la base est obtenu en enlevant un H^+ à l'acide. Ici, on crée donc un carbanion :



La base conjuguée est stabilisée par mésomérie. L'hydrogène cité par l'énoncé est particulièrement acide.

Exercice 17.3. pH du sang (d'après Centrale 2009) *

Tous les calculs seront effectués à 37 °C, température du corps humain.

Données : Produit ionique de l'eau : $K_e = 2,40 \cdot 10^{-14}$

Constante d'acidité : $K_a(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 4,30 \cdot 10^{-7}$

L'activité métabolique et l'ingestion d'aliments peuvent introduire des espèces acido-basiques dans le sang. Or, la survie des cellules nécessite que le pH varie très peu autour d'une valeur optimale. Ainsi, le sang constitue un milieu tamponné : son pH varie très peu par addition d'un acide ou d'une base ou par dilution. Le pH reste compris dans l'intervalle [7,36 ; 7,44] en temps normal.

1. Écrire la réaction acido-basique permettant de définir la constante d'acidité du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et écrire l'expression de la constante d'acidité en fonction des concentrations adéquates.

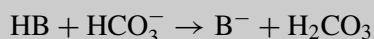
2. Écrire la réaction acido-basique permettant de définir la constante de basicité du couple $\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-$ et écrire l'expression de la constante de basicité en fonction des concentrations adéquates.

3. Donner la relation entre les constantes d'acidité et de basicité et le produit ionique de l'eau.

4. Dans le sang, seuls H_2CO_3 et HCO_3^- sont présents avec une concentration totale $C_t = 0,0280 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sachant que le pH du sang vaut 7,40, calculer les concentrations en H_2CO_3 et HCO_3^- avec trois chiffres significatifs.

5. Après avoir rappelé la définition du coefficient de dissociation d'un acide, donner sa valeur pour H_2CO_3 dans le sang.

6. Lors d'un effort physique important, il se forme de l'acide lactique $\text{CH}_3\text{-CHOH-COOH}$, noté HB, qui est ensuite éliminé dans le sang sous forme d'ions lactate B^- selon la réaction totale :

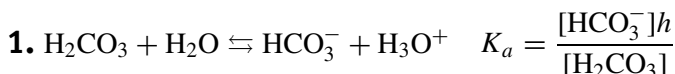


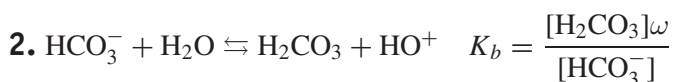
Pour un apport de $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide lactique, quelle est la nouvelle valeur du pH du sang (on n'effectuera pas les vérifications) ? Cette valeur est-elle compatible avec la vie ?

7. En réalité, la respiration permet de maintenir constante la concentration en H_2CO_3 en éliminant l'excès de H_2CO_3 sous forme de dioxyde de carbone. Dans ces conditions, quelle est la nouvelle valeur du pH après un apport de $2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ d'acide lactique ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la définition des constantes d'acidité et de basicité ;
- l'expression du coefficient de dissociation.





$$3. K_e = K_a K_b = h\omega.$$

Les trois premières questions sont des questions de cours qu'il convient de maîtriser parfaitement.



4. On utilise la concentration totale $[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-] = C_t$ et l'expression de la constante d'acidité :

$$\frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = \frac{K_a}{h} \text{ d'où } [\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3] \frac{K_a}{h}$$

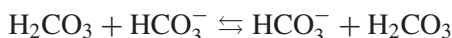
$$[\text{H}_2\text{CO}_3] \left(1 + \frac{K_a}{h}\right) = C_t$$

$$[\text{H}_2\text{CO}_3] = \frac{C_t}{1 + \frac{K_a}{h}} = \frac{0,0280}{1 + \frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,40}}} = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = [\text{H}_2\text{CO}_3] \frac{K_a}{h} = \frac{C_t}{1 + \frac{K_a}{h}} \times \frac{K_a}{h}$$

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{0,0280}{1 + \frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,40}}} \times \frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,40}} = 2,56 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Dans cette question, il ne fallait pas raisonner en faisant un bilan sur la réaction $\text{H}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ car lorsqu'on a un mélange acide/base conjugués, c'est la réaction suivante qui a lieu :



Cette dernière réaction est bien la réaction prépondérante car elle a la constante d'équilibre la plus grande ($K = 1$ contre $K_{a1} = 4,30 \cdot 10^{-7}$ pour la réaction de H_2CO_3 sur l'eau).



5. Le coefficient de dissociation α d'un acide correspond au rapport de la quantité d'acide dissociée sur la quantité d'acide initiale.

$$\text{Ici, } \alpha = \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{HCO}_3^-]} = \frac{\frac{K_a}{h}}{1 + \frac{K_a}{h}} = \frac{\frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,40}}}{1 + \frac{4,30 \cdot 10^{-7}}{10^{-7,40}}} = 0,92.$$

6. Faisons un tableau d'avancement sachant que la réaction est totale :

	HB	+	HCO_3^-	\rightarrow	B^-	+	H_2CO_3
E.I.	$2,00 \cdot 10^{-3}$		$2,56 \cdot 10^{-2}$		0		$2,37 \cdot 10^{-3}$
E.F.	0		$2,36 \cdot 10^{-2}$		$2,00 \cdot 10^{-3}$		$4,37 \cdot 10^{-3}$

$$K_a = \frac{[\text{HCO}_3^-]h}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} \text{ donc } h = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]h}{[\text{HCO}_3^-]} K_a \text{ donc}$$

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

$$\text{pH} = -\log(4,30 \cdot 10^{-7}) + \log \left(\frac{2306 \cdot 10^{-2}}{4,37 \cdot 10^{-3}} \right) = 7,10.$$

Cette valeur n'est pas compatible avec la vie.

L'acide lactique est un des produits de la respiration cellulaire lorsque l'apport en dioxygène est inférieur à la consommation de sucres.



7. On reprend le calcul précédent mais avec $[\text{H}_2\text{CO}_3] = 2,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ au lieu de $4,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$\text{pH} = -\log(4,30 \cdot 10^{-7}) + \log \left(\frac{2,36 \cdot 10^{-2}}{2,37 \cdot 10^{-3}} \right) = 7,36$$

Grâce au pouvoir tampon du sang, le pH obtenu suite à un effort est compatible avec la vie.



Pour les exercices suivants, on rappelle que calculer un pH signifie :

- préciser la réaction prépondérante (notée R.P., réaction possédant la plus grande constante d'équilibre, c'est la réaction entre l'acide le plus fort et la base la plus forte **introduits au départ**) ;
- préciser la valeur de la constante d'équilibre de la R.P. ;
- utiliser une formule pour calculer le pH ;
- faire toutes les vérifications nécessaires.

Exercice 17.4. Solution d'acide faible et mélange d'acides *

L'acide éthanoïque CH_3COOH est un acide faible ($pK_{a1} = 4,80$).

1. Le pK_a de l'acide monochloroéthanoïque ClCH_2COOH vaut $pK_{a2} = 2,90$. Interpréter la différence de pK_a entre cet acide et l'acide éthanoïque.
2. Calculer le pH d'une solution d'acide éthanoïque $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
3. Calculer le pH d'une solution obtenue en mélangeant 5 mL d'acide éthanoïque de concentration $1,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL d'acide monochloroéthanoïque de concentration $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

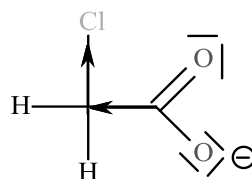
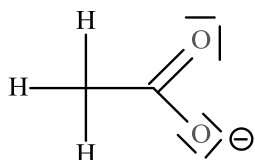
Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le lien entre le schéma de Lewis et les propriétés acides d'une molécule ;
- le calcul du pH d'une solution d'acide faible ;
- l'identification de l'acide le plus fort d'un mélange ;
- le calcul du pH d'un mélange d'acides faibles.



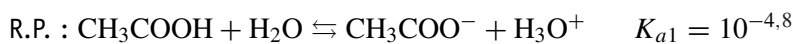
1. Pour comparer les pK_a , on raisonne sur la stabilité de la base conjuguée.

En effet, si l'on s'intéresse à l'équilibre : $HA + H_2O \rightleftharpoons A^- + H_3O^+$ caractérisé par la constante d'acidité $K_a = \frac{[A^-]h}{[HA]}$, nous pouvons affirmer que plus la base conjuguée est stable, plus l'équilibre de la réaction est en faveur des produits, plus le K_a est grand, plus le pK_a est petit, meilleur est l'acide.



Le chlore est un groupe à effet inductif attracteur, venant stabiliser la base conjuguée. L'acide monochloroéthanoïque est plus fort que l'acide éthanoïque, son pK_a est plus petit.

2. La solution est une solution d'acide faible.



Hypothèse : acide peu dissocié.

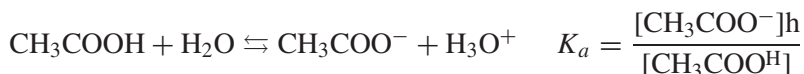
$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a + pC) = 0,5 \times (4,80 + 3) = 3,90$$

Vérifications :

$\text{pH} \leq 6,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable) ;

$\text{pH} \leq pK_a - 1$: faux (l'acide n'est pas peu dissocié).

Supposons l'acide moyennement dissocié et faisons un bilan sur la R.P. :



E.I. C_0

Eq $C_0 - h$ h h

Nous avons alors $K_{a1} = \frac{h^2}{C_0 - h}$. Résolvons : $h^2 + K_{a1}h - K_{a1}C_0 = 0$.

Nous trouvons $h = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc $\text{pH} = 3,93$.

Vérification :

$\text{pH} \leq 6,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable).

3. Première étape : calculer les concentrations initiales :

$$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0 = C_0 = \frac{5}{15} \times 1,00 = 3,33 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$[\text{ClCH}_2\text{COOH}]_0 = C'_0 = \frac{10}{15} \times 0,10 = 6,67 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Nous avons un mélange de deux acides faibles. L'acide monochloroéthanoïque impose le pH (son pK_a est plus petit et il est plus dilué).

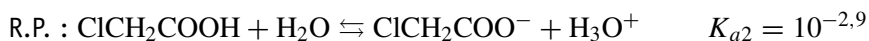
Point méthode : Pour comparer la force de ces deux acides, nous pouvons calculer pour chacun le produit $K_a C$ (la force d'un acide dépend de son pK_a et de sa concentration d'après la loi de dilution d'Ostwald).



Pour l'acide éthanoïque : $K_{a1} C_0 = 10^{-4,8} \times 3,33 \cdot 10^{-1} = 5,28 \cdot 10^{-6}$.
Pour l'acide monochloroéthanoïque :

$$K_{a2} C'_0 = 10^{-2,9} \times 6,67 \cdot 10^{-2} = 9,23 \cdot 10^{-4}$$

$K_{a2} C'_0 > K_{a1} C_0$: l'acide monochloroéthanoïque impose le pH.



Hypothèse : acide peu dissocié.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a2} + pC'_0) = 0,5 \times (2,90 - \log(6,67 \cdot 10^{-2})) = 2,04$$

Vérifications :

$\text{pH} \leq 6,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable) ;
 $\text{pH} \leq pK_{a2} - 1 = 1,90$: fautive (l'acide monochloroéthanoïque n'est pas peu dissocié) ; $\text{pH} \leq pK_{a1} - 1 = 3,80$: correcte (l'acide éthanoïque ne réagit pas : on est dans son domaine de prédominance).

Résolvons alors l'équation du second degré :

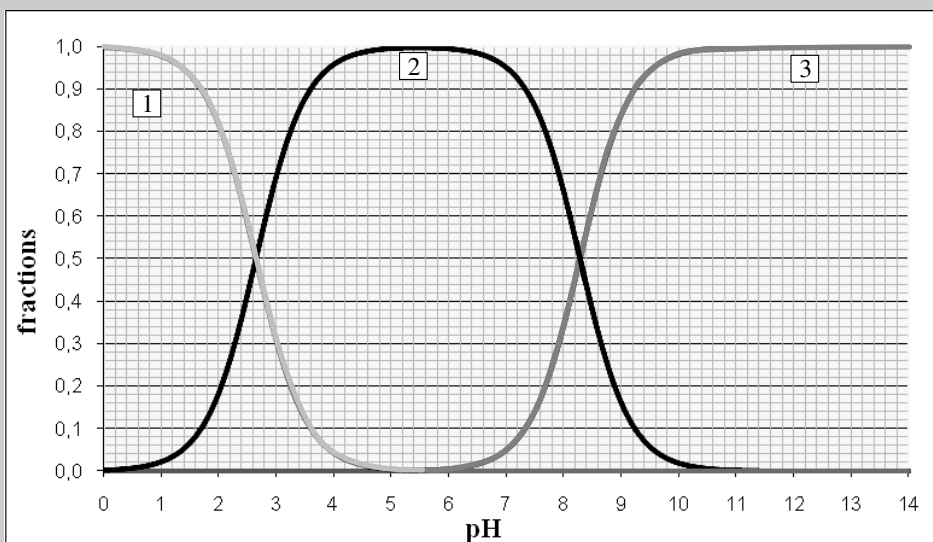
$$h^2 + K_{a2}h - K_{a2}C'_0 = 0. \text{ Nous trouvons } h = 8,55 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ donc } \text{pH} = 2,07.$$

Vérifications :

$\text{pH} \leq 6,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable) et
 $\text{pH} \leq pK_{a1} - 1 = 3,80$: correcte .

Exercice 17.5. Solution de base faible et mélange acide/base **

Les ions sélénite SeO_3^{2-} présentent des propriétés acido-basiques en solution aqueuse. Le graphe ci-dessous donne le diagramme de distribution des espèces acido-basiques associées aux ions sélénite :



1. Quel est le comportement acido-basique des ions sélénite SeO_3^{2-} en solution aqueuse ? Écrire les équations des réactions traduisant ce comportement.

2. Identifier les courbes du diagramme de distribution des espèces et donner les valeurs des constantes d'acidité (notées pK_{a1} et pK_{a2}) des couples acido-basiques dérivant des l'ion sélénite.

3. Calculer le pH d'une solution aqueuse de sélénite de sodium, Na_2SeO_3 de concentration $C_0 = 1,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

4. On mélange 10 mL d'une solution d'acide monochloroéthanique ($pK_a = 2,9$), $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et 10 mL d'une solution d'ions sélénite $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Sur cet exemple, préciser la notion de solution équivalente. Calculer le pH de la solution.

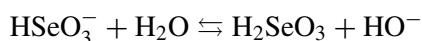
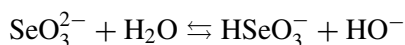
Données : constante d'autoprotolyse de l'eau : $pK_e = 14$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la lecture d'un diagramme de distribution des espèces ;
- le calcul du pH d'une solution de base faible ;
- la notion de solution équivalente.



1. Les ions sélénite SeO_3^{2-} sont une dibase :

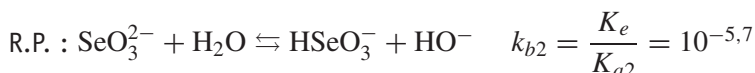


2. La courbe 1 correspond à l'espèce la plus acide (présente pour des faibles valeurs de pH) : H_2SeO_3 .

La courbe 2 correspond à l'espèce amphotère HSeO_3^- et la courbe 3 correspond à la base SeO_3^{2-} .

Lorsque les concentrations de H_2SeO_3 et de HSeO_3^- sont identiques, nous avons $\text{pH} = \text{p}K_{a1} = 2,6$ et lorsque les concentrations de HSeO_3^- et SeO_3^{2-} de sont identiques, nous avons $\text{pH} = \text{p}K_{a2} = 8,3$.

3. La solution est une solution de base faible.



Hypothèse : la base réagit peu.

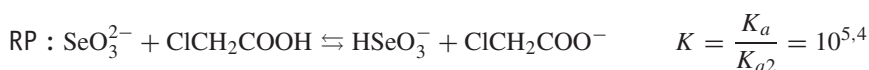
$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{p}K_{a2} - \text{p}C_0) = 7 + 0,5 \times (8,3 - 3) = 9,65$$

Vérifications :

$\text{pH} \geq 7,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable) ;

$\text{pH} \geq \text{p}K_{a2} + 1 = 9,30$: correcte (la base réagit peu) et $\text{pH} \geq \text{p}K_{a1} + 1$ (la seconde basicité est négligeable).

4. La R.P. est la suivante :



Point méthode : comme la réaction est totale, on ne peut appliquer une formule de calcul du pH : il faut faire un bilan sur la R.P.

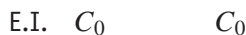
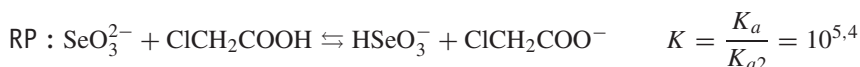
Point méthode : comme il y a dilution, il faut au préalable calculer les concentrations initiales.



Calculons les concentrations initiales en prenant en compte la dilution. L'acide monochloroéthanoïque et les ions sélénite ont pour concentration

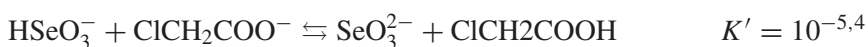
$$\text{initiale : } C_0 = \frac{10}{20} \times 0,100 = 5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre : $K \gg 1$, on suppose la réaction totale.



Nous obtenons la solution équivalente à celle de départ, constituée de $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de HSeO_3^- et de $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ de $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$.

La nouvelle R.P. est :

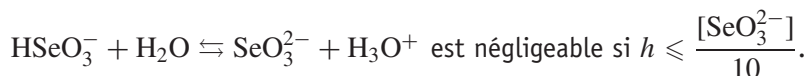


Nous sommes en présence d'un mélange acide/base non conjugués de même concentration.

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a + pK_{a2}) = 0,5 \times (2,9 + 8,3) = 5,6$$

Vérifications :

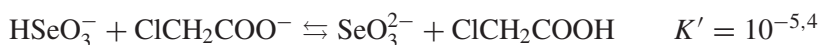
- $\text{pH} \leq 6,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable).
- On doit vérifier que l'action de HSeO_3^- sur l'eau est négligeable :



- On doit vérifier que l'action de $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ sur l'eau est négligeable :



Pour calculer $[\text{SeO}_3^{2-}]$ et $[\text{ClCH}_2\text{COOH}]$, on fait un bilan sur la R.P. en la supposant peu déplacée (en effet, $K' \ll 1$) :



$$K' = \frac{y^2}{C_0^2} \text{ donc } y = C_0 \sqrt{K'} = 5,00 \cdot 10^{-2} \times \sqrt{10^{-5,4}} = 9,98 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$y \ll C_0$: la R.P. est bien peu déplacée.

$$h = 10^{-5,6} = 2,51 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \frac{9,98 \cdot 10^{-5}}{10} = 9,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

est juste : l'action de HSeO_3^- sur l'eau est négligeable.

$$\omega = \frac{10^{-14}}{10^{-5,6}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \frac{9,98 \cdot 10^{-5}}{10} = 9,98 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

est juste : l'action de $\text{ClCH}_2\text{COO}^-$ sur l'eau est négligeable.

Exercice 17.6. Calcul du pH d'un ampholyte (d'après ENS Lyon 2007) *

On donne à 298 K :

$$pK_{a1}(\text{CO}_{2(\text{aq})}/\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-) = 6,3, pK_{a2}(\text{HCO}_{3(\text{aq})}^-/\text{CO}_{3(\text{aq})}^{2-}) = 6,3 \text{ et } pK_e = 14.$$

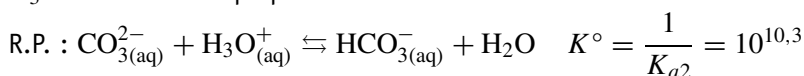
Par réaction avec un acide fort, les ions carbonate peuvent donner l'ion hydrogénocarbonate.

1. Écrire l'équation de cette réaction et calculer sa constante.
2. L'ion hydrogénocarbonate est un ampholyte. Qu'est-ce qu'un ampholyte ?
3. **Établir** la formule permettant de calculer le pH d'une solution d'ampholyte, en précisant les approximations effectuées.
4. Déterminer le pH d'une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à $5,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Dans cet exercice, il est question de voir en détail le calcul du pH d'une solution d'ampholyte (dans la question 3, l'énoncé demande de redémontrer la formule donnant le pH d'une solution contenant un ampholyte).



1. En solution aqueuse, tous les acides forts sont présents sous forme d'ions H_3O^+ . La réaction prépondérante R.P. est :



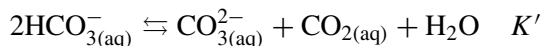
2. Un ampholyte (ou une espèce amphotère) est une molécule qui se comporte à la fois comme un acide et une base ; elle est base conjuguée d'un couple et acide conjugué d'un autre couple ($pK_{a1} \neq pK_{a2}$).

3. Soit une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de concentration C_0 .

Point méthode : pour retrouver les formules permettant de calculer le pH, on écrit la R.P., on fait un tableau d'avancement puis on propose une hypothèse qu'il faudra vérifier ensuite.



Faisons un bilan sur la R.P. :



E.I. C_0

Eq $C_0 - 2x \quad x \quad x$

$$\text{Nous avons alors } K' = \frac{[\text{CO}_3^{2-}][\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]^2} = \frac{K_{a2}}{K_{a1}} = 10^{-4}.$$

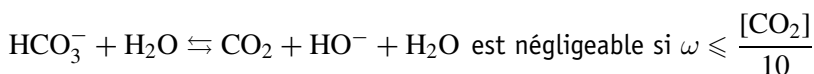
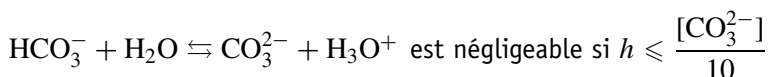
De plus :

$$K_{a1}K_{a2} = \frac{[\text{HCO}_3^-]h}{[\text{CO}_2]} \times \frac{[\text{CO}_3^{2-}]h}{[\text{HCO}_3^-]} = \frac{[\text{CO}_3^{2-}]h^2}{[\text{CO}_2]}$$

$$\begin{aligned} \left(K_{a1} K_{a2} = \frac{xh^2}{x} = h^2 \right) &\iff \left(-\log(h) = -\frac{1}{2} \log(K_{a1} K_{a2}) \right) \\ &\iff \left(\text{pH} = -\frac{1}{2} (\log(K_{a1}) + \log(K_{a2})) \right) \\ \text{pH} &= \frac{1}{2} (pK_{a1} + pK_{a2}) \end{aligned}$$

Nous avons négligé l'autoprotolyse de l'eau : il faudra vérifier que $\text{pH} \leq 6,5$ ou $\text{pH} \geq 7,5$.

Nous devons également vérifier que les réactions de HCO_3^- sur l'eau sont négligeables :



4. D'après la formule précédente, on a :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} (6,3 + 10,3) = 8,3$$

Vérifications :

- $\text{pH} \geq 7,5$: correcte (l'autoprotolyse de l'eau est négligeable) ;
- Les inégalités $h \leq \frac{[\text{CO}_3^{2-}]}{10}$ et $\omega \leq \frac{[\text{CO}_2]}{10}$ sont à vérifier.

Pour calculer $[\text{CO}_3^{2-}]$ et $[\text{CO}_2]$, on utilise le bilan sur la R.P. en la supposant peu déplacée (en effet, $K' \ll 1$) : on néglige $2x$ devant C_0 .

Point méthode : pour trouver des concentrations à l'équilibre, on fait un bilan sur la RP et on utilise la constante d'équilibre pour trouver les concentrations recherchées. On peut simplifier les calculs en effectuant une hypothèse (ici, on suppose que l'équilibre est peu déplacé) qu'il convient de vérifier par la suite.



La constante d'équilibre s'exprime alors : $K' = \frac{x^2}{C_0^2}$ donc

$$x = C_0 \sqrt{K'} = 5,00 \cdot 10^{-3} \times \sqrt{10^{-4}} = 5,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$2x \leq \frac{C_0}{10}$: la R.P. est bien peu déplacée.

$$h = 10^{-8,3} = 5,01 \cdot 10^{-9} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < \frac{5,00 \cdot 10^{-5}}{10} = 5,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

est juste.

$$h = \frac{10^{-14}}{10^{-8,3}} = 1,99 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} < \frac{5,00 \cdot 10^{-5}}{10} = 5,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

est juste.

Ainsi, l'action de HCO_3^- sur l'eau est négligeable : le calcul du pH est correct.

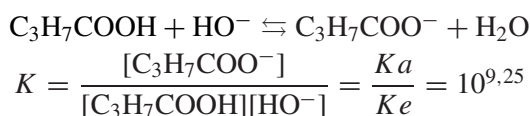
Exercice 17.7. Solution d'acide faible-base faible conjuguée *

On donne à 298 K : $pK_a = (\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}/\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-) = 4,75$ et $pK_e = 14$.
On mélange 40 mL d'une solution d'acide butanoïque $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ $5,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et 60 mL d'une solution de soude $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.
Calculer le pH de cette solution.

Il est question ici de calculer le pH d'une solution obtenue à partir d'un mélange d'acide faible et de base forte.



La R.P. est :



Compte tenu de la valeur de la constante d'équilibre : $K \gg 1$, on suppose la réaction totale.

Point méthode : comme la réaction est totale, on ne peut pas appliquer une formule de calcul du pH : il faut faire un bilan sur la R.P.

Point méthode : comme il y a dilution, il faut au préalable calculer les concentrations initiales.



Compte tenu de la dilution, les concentrations initiales sont les suivantes :

$$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]_0 = 5,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{40}{100} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

$$[\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}]_0 = 3,00 \cdot 10^{-2} \times \frac{60}{100} = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$$



E.I. $2,00 \cdot 10^{-2} \quad 1,80 \cdot 10^{-2}$

E.F. $0,20 \cdot 10^{-2} \quad \varepsilon \quad 1,80 \cdot 10^{-2}$

Nous obtenons la solution équivalente à celle de départ, constituée de : $0,20 \cdot 10^{-2}$ de $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ et $1,80 \cdot 10^{-2}$ de $\text{C}_3\text{H}_7\text{COO}^-$.

La nouvelle R.P. est :



Il s'agit d'un équilibre dit indifférent ou invariant.



La nouvelle R.P. n'est pas $C_3H_7COOH + H_2O \rightleftharpoons C_3H_7COO^- + H_3O^+$
 $K'' = 10^{-4,75}$ ou $C_3H_7COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_3H_7COOH + HO^-$ $K''' = 10^{-9,25}$.
 La R.P. est la réaction entre l'acide le plus fort, ici C_3H_7COOH et la base la plus forte, ici $C_3H_7COO^-$.

Cet équilibre ne modifie pas les concentrations de la solution équivalente. La solution équivalente est un mélange d'acide et de base conjugués.



D'après la formule d'Henderson, on a :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[C_3H_7COO^-]}{[C_3H_7COOH]} \right)$$

$$pH = 4,75 + \log \left(\frac{1,80 \cdot 10^{-2}}{0,20 \cdot 10^{-2}} \right) = 5,70$$

Faisons les vérifications :

$pH \leq 6,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

Nous devons également vérifier que les réactions de $C_3H_7COO^-$ et C_3H_7COOH de sur l'eau sont négligeables :

$C_3H_7COOH + H_2O \rightleftharpoons C_3H_7COO^- + H_3O^+$ est négligeable si

$$h \leq \frac{[C_3H_7COO^-]}{10}$$

$10^{-5,7} \leq \frac{1,80 \cdot 10^{-2}}{10}$: cette réaction est bien négligeable.

$C_3H_7COO^- + H_2O \rightleftharpoons C_3H_7COOH + HO^- + H_2O$ est négligeable si

$$\omega \leq \frac{[C_3H_7COOH]}{10}$$

$10^{-14+5,7} = 10^{-8,3} \leq \frac{0,20 \cdot 10^{-2}}{10}$: cette réaction est aussi négligeable.

Cela valide le calcul de pH.

Exercice 17.8. Acide aminé et point isoélectrique **

Chaque acide α -aminé est caractérisé par des valeurs de pK_a et de pI (point isoélectrique).

1. Pour un acide α -aminé tel que la phénylalanine ($R = -CH_2C_6H_5$), il existe deux couples acido-basiques de $pK_{a1} = 1,83$; $pK_{a2} = 9,19$ respectivement. Identifier et nommer les fonctions chimiques responsables de l'acido-basité de chaque couple. Préciser la structure des 3 espèces acido-basiques.

2. L'acide aspartique, un des constituants de l'hémoglobine, est un acide α -aminé ionisable (c'est-à-dire que R possède une fonction acide ou basique, ici est le groupe CH_2-COOH). Il est associé aux 3 pK_a : $pK_{a1} = 1,9$; $pK_{a2} = 3,7$; $pK_{a3} = 9,6$. Préciser les structures des différentes espèces acido-basiques associées à l'acide aspartique.

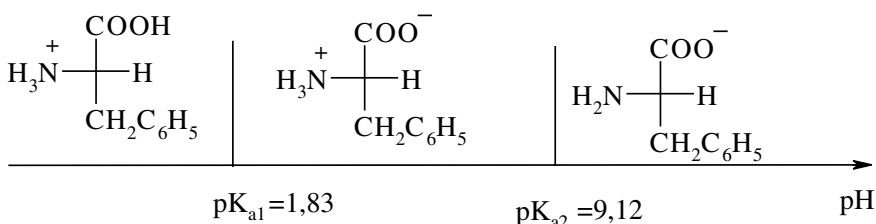
3. Quel est le comportement des deux acides aminés précédents lors de l'électrophorèse dans un tampon phosphate à pH = 6,1 ?
4. Définir le point isoélectrique d'un acide α -aminé. Quelle est l'espèce majoritaire présente dans les deux cas précédents ?
5. Estimer le pH ($= pI$) du point isoélectrique de la phénylalanine et de l'acide aspartique.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les formes prises par un acide aminé selon le pH ;
- le point isoélectrique d'un acide aminé ;
- le calcul de pH pour une espèce amphotère.



1. Les fonctions chimiques responsables de l'acido-basicité d'un acide aminé sont la fonction acide carboxylique et la fonction amine.

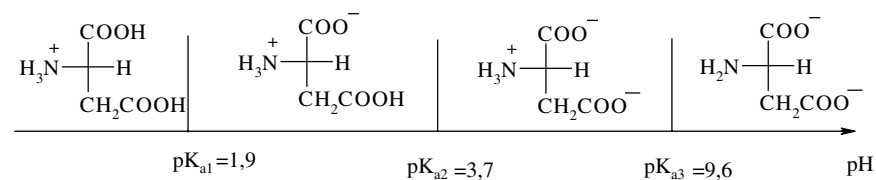


Les fonctions acide carboxylique (le pK_a de l'acide éthanoïque est de 4,8) sont plus acides que les fonctions amines (le pK_a de l'ion ammonium est de 9,2), donc le premier hydrogène acide est celui porté par la fonction carboxylique.

L'espèce amphotère est un zwitterion (globalement neutre mais possédant un site chargé positivement et un autre chargé négativement).



2.



La molécule possède deux fonctions acide carboxylique. L'acide carboxylique le plus proche du groupe $-\text{NH}_3^+$ est le plus acide des deux : en effet, sa base conjuguée (seconde espèce que le diagramme de prédominance) est davantage stabilisée par l'effet inductif attracteur de $-\text{NH}_3^+$ car il est plus proche (une propriété des effets inductifs est de s'atténuer en se propageant).



3. À $\text{pH} = 6,1$, d'après les diagrammes de prédominance, la phénylalanine est sous forme zwitterionique donc globalement neutre : elle ne migre pas et l'acide aspartique est chargé négativement (troisième espèce du diagramme de prédominance) : il migre vers la borne positive.

4. Le point isoélectrique d'un acide α -aminé correspond à la situation pour laquelle la conductivité de la solution est minimale. L'espèce majoritairement présente est le zwitterion (espèce globalement neutre donc ne participant pas à la conductivité) :



5. Dans les deux cas, la solution est alors constituée d'une espèce amphotère donc :

Pour la phénylalanine :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 0,5 \times (1,83 + 9,12) = 5,5$$

Pour l'acide aspartique :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_{a1} + pK_{a2}) = 0,5 \times (1,9 + 3,7) = 2,8$$

L'énoncé demande d'estimer le pH, nous n'effectuons donc pas les vérifications.

Dosages acido-basiques

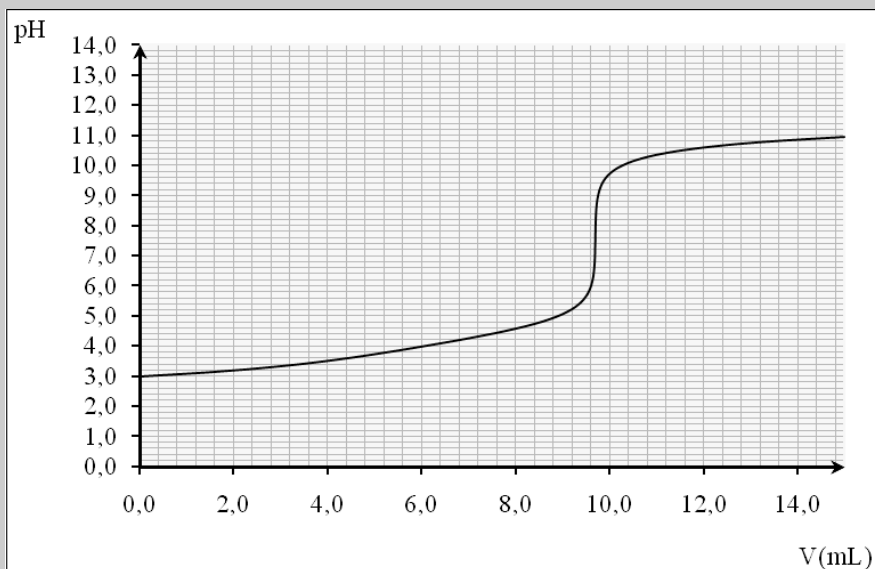
Pour les exercices de ce chapitre :

Point méthode : Les réactions de titrage sont les réactions prépondérantes entre le réactif titrant et le réactif à titrer (acide le plus fort réagissant sur la base la plus forte). Il est conseillé de toujours bien préciser la valeur de la constante d'équilibre.

Exercice 18.1. Titrage d'une solution d'acide oxalique. D'après Centrale 2010*

L'acide oxalique est un diacide ($pK_{a1} = 1,2$ et $pK_{a2} = 4,2$).

Dans un bécher de 250 mL, on introduit $V_A = 10$ mL d'une solution aqueuse d'acide oxalique (de concentration molaire C_A inconnue), puis 90 mL d'eau distillée afin d'immerger les électrodes. On procède au titrage par une solution aqueuse de soude à $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Soit V le volume de soude versée.



La figure donne l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V)$ obtenue. Le saut de pH est repéré pour un volume versé $V = 9,7$ mL.

1. Quelles électrodes doit-on choisir pour effectuer ce suivi pH-métrique ?
2. Déterminer la valeur de la concentration molaire C_A de la solution d'acide oxalique.
3. Vérifier, à l'aide d'un calcul simple, la valeur du pH initial (à 0,1 unité près). Énoncer clairement les hypothèses de calcul et montrer qu'elles sont justifiées.
4. Comment peut-on expliquer l'absence de point d'inflexion en début de titrage ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- une analyse d'une courbe de titrage ;
- le calcul de pH en un point particulier du titrage

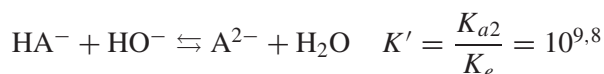
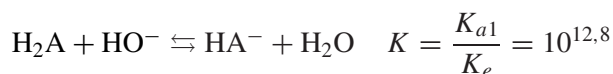


1. Pour effectuer un suivi pH-métrique, deux électrodes sont utilisées : une électrode de verre et une électrode de référence. Ces deux électrodes peuvent être regroupées dans une sonde combinée.

L'électrode de référence est en général une électrode au calomel saturée (dont le principe de fonctionnement sera vu en deuxième année).



2. L'acide oxalique est un diacide. Les réactions de titrage sont donc les suivantes :



La différence de pK_a est inférieure à 4 : $\Delta pK_a = 3,0$ donc les deux acidités sont dosées simultanément.

À l'équivalence, nous pouvons écrire que la quantité de matière de soude versée est égale à deux fois la quantité de matière d'acide introduit au départ :

$$C_B V_{\text{eq}} = 2C_A V_A.$$

Nous obtenons ainsi :

$$C_A = \frac{C_B V_{\text{eq}}}{2V_A} = \frac{2,00 \cdot 10^{-2} \times 9,7}{2 \times 10,0} = 9,7 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

3. Initialement, dans le bécher, la concentration d'acide oxalique est égale à $C'_A = \frac{C_A}{10} = 9,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ car la solution initiale a été diluée.

La réaction prépondérante est la suivante :



L'acide est dilué et son pK_a est faible. Nous pouvons utiliser la loi de dilution d'Ostwald pour faire l'hypothèse d'un acide très dissocié :

$$\text{pH} = pC'_A = 3,0$$

Faisons les vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable ; $\text{pH} \geq pK_{a1} + 1 = 2,2$: on peut considérer que la R.P. est très déplacée ; $\text{pH} \leq pK_{a2} - 1 = 3,2$: la seconde acidité est négligeable.

4. Le calcul du pH a montré qu'au départ, l'acide est déjà très dissocié, il se comporte donc comme un acide fort. Cela explique l'absence de point d'inflexion en début de titrage.

Exercice 18.2. Dosage pH-métrique d'une solution d'acétate de sodium. D'après CAPES 2006*

On envisage d'utiliser un indicateur coloré pour le dosage d'une solution d'acétate de sodium CH_3COONa de volume $V_b = 200$ mL et de concentration $C_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,60 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1. Donner l'équation de la réaction de dosage.
2. Définir l'équivalence d'un dosage en général et calculer le volume équivalent dans le dosage considéré ici.
3. Déterminer le pH initial de la solution d'acétate de sodium de concentration C_b .
4. Donner la valeur du pH à la demi-équivalence en justifiant brièvement.
5. Déterminer la valeur du pH à l'équivalence du dosage.
6. Tracer l'allure de la courbe donnant l'évolution du pH en fonction du volume V_a d'acide fort versé.
7. Peut-on utiliser le bleu de bromothymol pour repérer l'équivalence de ce dosage ? Pourquoi ?
8. Peut-on utiliser l'hélianthine pour repérer l'équivalence de ce dosage ? Pourquoi ?

Données :

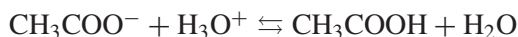
$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$; bleu de bromothymol : $pK_a = 7,3$; hélianthine : $pK_a = 3,5$. Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la réaction de dosage et son équivalence ;
- le calcul du pH pour différents points caractéristiques du dosage ;
- l'utilisation d'un indicateur coloré.



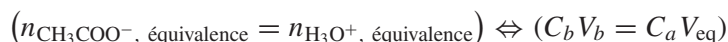
1. La réaction de dosage est :



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{1}{K_a} = 10^{4,8}$$

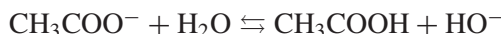
La réaction de dosage est quantitative.

2. L'équivalence représente la situation dans laquelle les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de dosage. Ici, à l'équivalence, nous pouvons écrire :



$$V_{\text{eq}} = \frac{C_b V_b}{C_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2} \times 200}{1,60 \cdot 10^{-1}} = 12,5 \text{ mL}$$

3. La réaction prépondérante R.P. s'écrit :



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]\omega}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]} = \frac{K_e}{K_a} = 10^{-9,2}$$

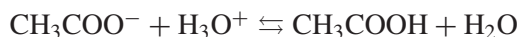
Nous sommes dans la situation d'une solution de base faible.

Hypothèse : la base réagit peu :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(pK_a - pC_b) = 7 + \frac{1}{2}(4,8 - 2) = 8,4$$

Vérifions les hypothèses : $\text{pH} \geq pK_a + 1 = 5,8$ est correct : la base réagit peu ; $\text{pH} \geq 7,5$ est correct : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

4. À la demi-équivalence, on a ajouté $\frac{C_b V_b}{2}$ mol de H_3O^+ . Faisons un bilan sur la réaction de titrage :



E.I.	$C_b V_b$	$\frac{C_b V_b}{2}$	0
		2	
Équilibre	$\frac{C_b V_b}{2}$	0	$\frac{C_b V_b}{2}$
	2		2

La solution équivalente est constituée de $\frac{C_b V_b}{2}$ mol de CH_3COO^- et de $\frac{C_b V_b}{2}$ mol de CH_3COOH .

Comme le volume à l'équivalence est négligeable devant le volume initial :
 $12,5 \text{ mL} < \frac{200 \text{ mL}}{10}$, on peut considérer qu'au cours du dosage, le volume du bécher reste égal à 200 mL.

Ainsi, les concentrations de CH_3COO^- et CH_3COOH valent
 $\frac{C_b}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La R.P. s'écrit : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{CH}_3\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COO}^-$ $K = 1$
 Les concentrations à l'équilibre de CH_3COO^- et CH_3COOH valent donc
 $\frac{C_b}{2} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour un mélange acide-base conjugués :

$$\text{pH} = pK_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = 4,8$$

Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$ est correct : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.
 L'action de CH_3COO^- sur l'eau ($\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-$)
 est négligeable si $\omega < \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{10}$.

$$\omega = \frac{K_e}{h} = \frac{10^{-14}}{10^{-4,8}} = 10^{-9,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{10} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\omega < \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}]}{10} \text{ est correct.}$$

L'action de CH_3COOH sur l'eau ($\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_3\text{O}^+$)
 est négligeable si $h < \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{10}$.

$$h = 10^{-4,8} = 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{10} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$h < \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{10} \text{ est correct.}$$

5. À l'équivalence, on a ajouté $C_b V_b$ mol de H_3O^+ . Un bilan sur la réaction de titrage permet d'affirmer qu'à l'équivalence, on a une solution de CH_3COOH de concentration $C_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La R.P. est : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}^+$ $K = K_a$

Nous avons une solution d'acide faible.

Hypothèse : l'acide est peu dissocié :

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(pK_a + pC_b) = \frac{1}{2}(4,8 + 2) = 3,4$$

Vérifions les hypothèses : $\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 = 3,8$ est correct : l'acide est peu dissocié ; $\text{pH} \leq 6,5$ est correct : l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

6. Traçons l'allure de la courbe $\text{pH} = f(V)$ à partir des calculs de pH précédents :

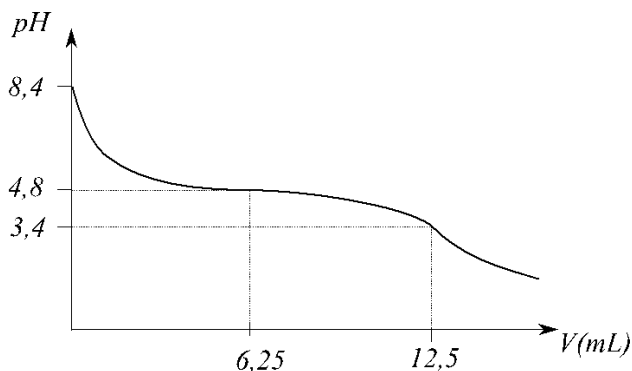


Figure 1

7. Le $\text{p}K_a$ du bleu de bromothymol est trop éloigné du pH à l'équivalence 3,4 : le bleu de bromothymol n'est pas adapté.

8. Le $\text{p}K_a$ de l'hélianthine 3,5 est proche du pH à l'équivalence 3,4 mais le saut de pH est trop faible pour pouvoir utiliser un indicateur coloré.

Exercice 18.3. Dosage conductimétrique d'une solution d'acétate de sodium. D'après CAPES 2006*

On se propose de réaliser le dosage d'une solution d'acétate de sodium CH_3COONa de volume $V_b = 200 \text{ mL}$ et de concentration $C_b = 1,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $C_a = 1,60 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ par une méthode conductimétrique.

1. Les mesures donnent la conductivité de la solution. Préciser l'unité de cette grandeur.
2. Donner littéralement puis numériquement l'équation de la courbe donnant la conductivité en fonction du volume V_a d'acide versé et de données utiles :
 - a) avant l'équivalence.
 - b) après l'équivalence.
3. Représenter l'allure de la courbe de dosage conductimétrique donnant la conductivité σ en fonction du volume V_a d'acide versé, en faisant apparaître le

volume à l'équivalence. Pourquoi n'est-il pas nécessaire de représenter la conductivité corrigée $\sigma(V_b + V_a)$ en fonction de V_a pour ce dosage ?

Données :

$pK_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$. Produit ionique de l'eau : $pK_e = 14,0$.

Conductivités molaires ioniques à dilution infinie :

ion	H_3O^+	HO^-	Cl^-	Na^+	CH_3COO^-
λ^0 ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)	35,0	19,8	7,6	5,0	4,1

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le dosage conductimétrique ;
- l'expression de la conductivité ;
- l'allure d'une courbe conductimétrique.



1. La conductivité s'exprime en $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$.

2. La réaction de titrage est la suivante :



Calculons le volume à l'équivalence :

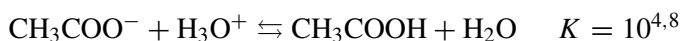
$$(C_b V_b = C_a V_{\text{eq}}) \Leftrightarrow \left(V_{\text{eq}} = \frac{C_b V_b}{C_a} = \frac{1,00 \cdot 10^{-2}}{1,60 \cdot 10^{-1}} \times 200 = 12,5 \text{ mL} \right)$$

Remarque : comme $12,5 \text{ mL} < \frac{200}{10}$, on peut considérer que lors du titrage, le volume du bécher est constant, égal à 200 mL.

Point méthode : lors d'un dosage, les bilans se font avec les quantités de matière car le volume de la solution étudiée (contenue dans le bécher sous la burette) peut varier de façon significative.



a) Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'acide :



E.I. $C_b V_b$ $C_a V_a$

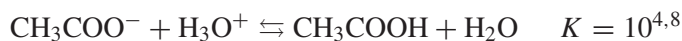
E.F. $C_b V_b - C_a V_a$ ε $C_a V_a$

La solution contient des ions acétate, de concentration $[\text{CH}_3\text{COO}^-] = \frac{C_b V_b - C_a V_a}{V_b} = C_b - \frac{C_a V_a}{V_b}$, des ions sodium de concentration $[\text{Na}^+] =$

$\frac{C_b V_b}{V_b} = C_b$ et des ions chlorure de concentration $[\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_a}{V_b}$. D'après les loi de Kohlrausch, la conductivité de la solution s'écrit :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}^0 \times \left(C_b - \frac{C_a V_a}{V_b} \right) + \lambda_{(\text{Na}^+)}^0 \times C_b + \lambda_{(\text{Cl}^-)}^0 \times \frac{C_a V_a}{V_b} \\ \sigma &= \left(\lambda_{(\text{Cl}^-)}^0 - \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}^0 \right) \frac{C_a}{V_b} \times V_a + \left(\lambda_{(\text{Na}^+)}^0 + \lambda_{(\text{CH}_3\text{COO}^-)}^0 \right) \times C_b \\ \sigma &= (7,6 - 4,1) \frac{1,60 \cdot 10^{-1} \cdot 10^3}{200} \times V_a + (5,0 + 4,1) \times 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \\ \sigma &= 2,80 \times V_a + 91,0 \text{ avec } V_a \text{ en mL et } \sigma \text{ en mS} \cdot \text{m}^{-1}.\end{aligned}$$

b) Après l'équivalence, le réactif limitant est l'ion acétate :



$$\begin{array}{l} \text{E.I.} \quad C_b V_b \quad C_a V_a \\ \text{E.F.} \quad \varepsilon \quad C_a V_a - C_b V_b \quad C_b V_b \end{array}$$

La solution contient des ions H_3O^+ , de concentration $[\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{C_a V_a - C_b V_b}{V_b} = \frac{C_a V_a}{V_b} - C_b$, des ions sodium de concentration $[\text{Na}^+] = \frac{C_b V_b}{V_b} = C_b$ et des ions chlorure de concentration $[\text{Cl}^-] = \frac{C_a V_a}{V_b}$. D'après les loi de Kohlrausch, la conductivité de la solution s'écrit :

$$\begin{aligned}\sigma &= \lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}^0 \times \left(\frac{C_a V_a}{V_b} - C_b \right) + \lambda_{(\text{Na}^+)}^0 \times C_b + \lambda_{(\text{Cl}^-)}^0 \times \frac{C_a V_a}{V_b} \\ \sigma &= \left(\lambda_{(\text{H}_3\text{O}^+)}^0 + \lambda_{(\text{Cl}^-)}^0 \right) \frac{C_a}{V_b} \times V_a + \left(\lambda_{(\text{Na}^+)}^0 - \lambda_{(\text{H}_3\text{P}^+)}^0 \right) \times C_b \\ \sigma &= (35,0 + 7,6) \frac{1,60 \cdot 10^{-1} \cdot 10^3}{200} \times V_a + (5,0 - 35,0) \times 1,00 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \\ \sigma &= 34,1 \times V_a - 300 \text{ avec } V_a \text{ en mL et } \sigma \text{ en mS} \cdot \text{m}^{-1}.\end{aligned}$$

3. La courbe de la conductivité en fonction du volume V_a est composée de deux droites croissantes dont l'intersection détermine l'équivalence. Il n'est pas nécessaire de représenter la conductivité corrigée $\sigma(V_b + V_a)$ en fonction de V_a pour ce dosage car le volume de la solution peut être considéré constant et ainsi, le tracé de la conductivité en fonction du volume V_a est bien constitué de deux droites.

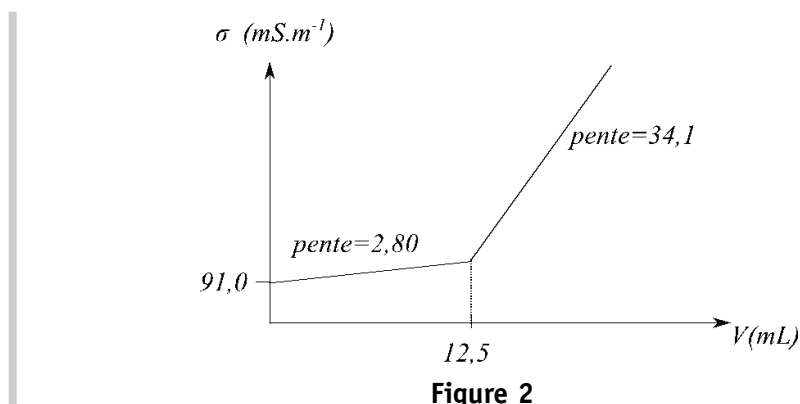


Figure 2

Si ce n'était pas le cas, porter la conductivité en fonction du volume versé aurait donné deux courbes non linéaires. Il aurait alors fallu tracer la conductivité corrigée pour obtenir deux droites à partir desquelles l'équivalence peut être déterminée.

Exercice 18.4. Dosage d'un mélange d'acide. D'après ENTSIM 2009**

On dispose d'une solution constituée d'un mélange :

- d'acide sulfurique H_2SO_4 de concentration C_A
(1^{ère} acidité forte ; $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2,0$) ;
- de chlorure d'ammonium ($\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$) de concentration C'_A
($pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$).

On titre un volume $V_A = 10,0$ mL de solution S par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_B = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On note V_B le volume de solution titrante ajoutée à la burette.

On propose de comparer les résultats de trois techniques de dosage : dosage pH-métrique, dosage conductimétrique et dosage colorimétrique.

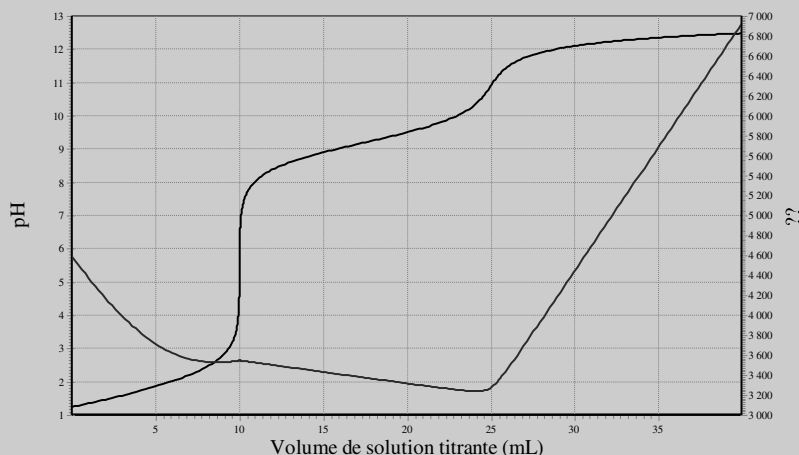


Figure 3

On note $\sigma^* = \frac{V_A + V_B}{V_A} \sigma$.

1. Identifier les courbes ① et ②.
2. Proposer un schéma détaillé et légendé (nature de la verrerie, des électrodes, ...) permettant d'effectuer simultanément les titrages pH-métrique et conductimétrique.
3. Indiquer quelles sont les trois réactions qui ont lieu au cours du dosage, en précisant les valeurs de leurs constantes d'équilibre. Préciser celle(s) qui se déroule(nt) avant la première équivalence, puis ce qui se passe entre les deux équivalences.
4. Déterminer graphiquement les volumes des points d'équivalence. Indiquer à chaque fois la courbe exploitée.
5. En déduire les valeurs des concentrations C_A et C'_A .
6. Interpréter qualitativement l'allure de la courbe de la conductivité.
7. Retrouver par le calcul la valeur du pH lorsque $V_B = 0$ mL.
8. Lorsque $V_B = 10$ mL quelles sont les espèces présentes et quelles sont leur concentration initiale ? Quelle est la réaction prépondérante ? Après avoir fait un bilan sur la réaction prépondérante, calculer les différentes concentrations à l'équilibre et en déduire le pH de la solution. L'autoprotolyse de l'eau est-elle négligeable ?
9. Aurait-il été possible d'utiliser un indicateur coloré pour repérer le 1^{er} point d'équivalence ? le 2^e point d'équivalence ? Si oui le(s)quel(s) ?

Indicateur coloré	Zone de virage	Teinte acide → Teinte basique
Bleu de thymol	1,2 à 2,8	Rouge → Jaune
	8,0 à 9,6	Jaune → Bleu
Hélianthine	3,2 à 4,4	Rouge → Jaune
Rouge de méthyle	4,8 à 6,0	Rouge → Jaune
Phénolphthaléine	8,2 à 10,0	Incolore → Rose
Jaune d'alizarine	10,1 à 12,0	Jaune → Rouge

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le dosage pH-métrique d'un mélange d'acides ;
- le dosage conductimétrique d'un mélange d'acides ;
- le calcul de pH ;
- l'utilisation d'indicateur coloré.



1. La courbe ① donne $\text{pH} = f(V)$ et ② donne $\sigma^* = f(V)$.
2. La cellule conductimétrique est constituée de deux plaques de platine entre lesquelles on impose une différence de potentiel, l'intensité du courant est mesurée, la conductivité en est déduite. La sonde pH métrique est constituée de deux électrodes : une électrode de verre et une électrode de référence entre lesquelles on mesure une différence de potentiel, reliée au pH.

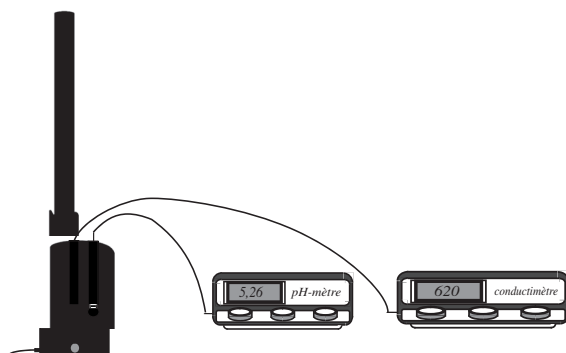
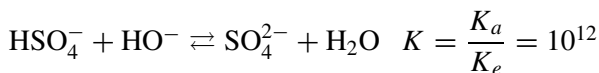
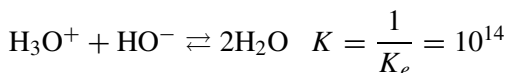


Figure 4

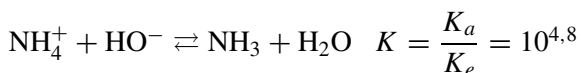
3. Au départ, dans le bécher, on a un mélange de trois acides : H_3O^+ de concentration C_A , HSO_4^- de concentration C_A et NH_4^+ de concentration C'_A .
 $pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) = 0$, $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) = 2$ et $pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$:
 $pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) - pK_a(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}) < 4$: les deux premiers acides sont dosés simultanément.

$pK_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) - pK_a(\text{HSO}_4^-/\text{SO}_4^{2-}) > 4$: NH_4^+ est dosé seul ensuite.

Avant 10 mL, les réactions qui ont lieu sont les suivantes :



Entre 10 mL et 25 mL, la réaction suivante a lieu :



Les trois réactions de titrage peuvent être considérées totales.



4. Par la méthode des tangentes (le premier saut de pH est suffisant marqué), on détermine $V_{\text{eq},2} = 10 \text{ mL}$.

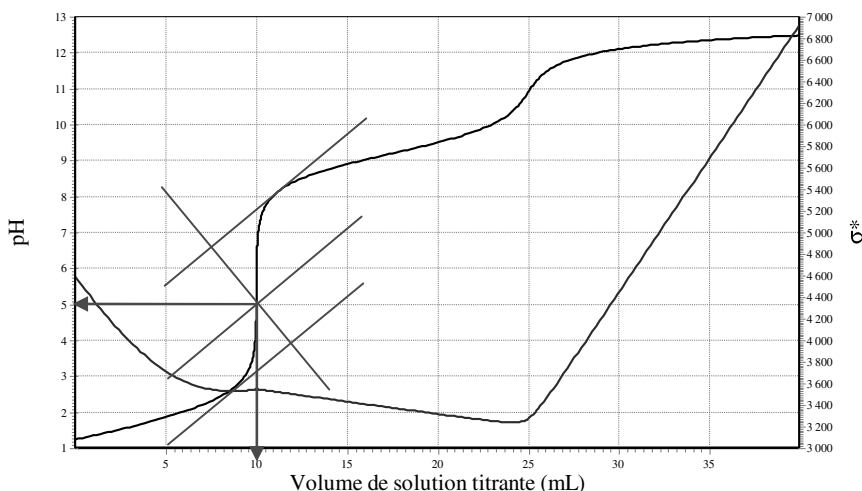


Figure 5



Ce volume correspond au volume nécessaire pour doser H_3O^+ et HSO_4^- , il s'agit donc d'un volume correspond à une deuxième équivalence.



En utilisant la rupture de pente de la courbe conductimétrique, on mesure le volume équivalent $V_{\text{eq},3} = 25 \text{ mL}$.

Pour ce dernier, le saut de pH n'est pas assez net pour qu'une détermination du volume équivalent avec la courbe ① soit précise.



5. Un volume de 10 mL a été nécessaire pour doser à la fois H_3O^+ et HSO_4^- :

$$n_{B, \text{ versé}} = n_{\text{H}_3\text{O}^+, \text{ initiale}} + n_{\text{HSO}_4^-, \text{ initiale}}$$

$$C_B V_{\text{eq},2} = C_A V_A + C_A V_A$$

$$\text{Donc } C_A = \frac{C_B V_{\text{eq},2}}{2V_A} = \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 10,0}{2 \times 10,0} = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Il a fallu ensuite $25 - 10 = 15 \text{ mL}$ pour doser NH_4^+ :

$$n_{B, \text{ versé}} = n_{\text{NH}_4^+, \text{ initiale}}$$

$$C_B (V_{\text{eq},3} - V_{\text{eq},2}) = C'_A V_A$$

$$\text{Donc } C'_A = \frac{C_B (V_{\text{eq},3} - V_{\text{eq},2})}{V_A} = \frac{1,00 \cdot 10^{-1} \times 15,0}{10,0} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. Avant 10 mL, les réactions de titrage permettent d'affirmer que les concentrations de H_3O^+ , HSO_4^- diminuent et que la concentration de SO_4^{2-} augmente.

Par ailleurs, la concentration de NH_4^+ diminue par dilution et celle de Na^+ augmente par ajout.

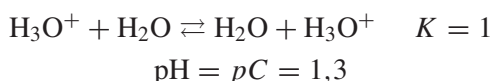
La conductivité molaire ionique limite de H_3O^+ étant très supérieure par rapport aux autres, H_3O^+ impose la tendance : la conductivité diminue fortement.

À 10 mL, dans le bécher, il y a NH_4^+ , SO_4^{2-} , Na^+ et H_2O .

Entre 10 mL et 25 mL, les concentrations de NH_4^+ et SO_4^{2-} diminuent : la première par réaction, la seconde par dilution et la concentration de Na^+ augmente. La conductivité diminue plus légèrement.

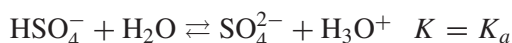
Après 25 mL, la concentration de SO_4^{2-} diminue par dilution et celles de Na^+ et HO^- augmentent par ajout. La conductivité molaire ionique limite de HO^- étant très supérieure par rapport aux autres, HO^- impose la tendance : la conductivité augmente fortement.

7. Lorsque $V_B = 0$ mL, nous nous retrouvons dans une solution d'acide fort. La réaction prépondérante est :



Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

$\text{pH} \leq \text{p}K_a - 1 = 1$ n'est pas réalisé donc la réaction de HSO_4^- avec l'eau n'est pas négligeable. Il faut donc aussi prendre en compte :



Faisons un tableau d'avancement :

	H_3O^+	HSO_4^-	SO_4^{2-}
Initialement	C_A	C_A	0
Équilibre	$C_A - x$	$C_A + x$	x

$$[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{équilibre}} = C_A - x = h \text{ donc } x = C_A - h$$

$$[\text{HSO}_4^-]_{\text{équilibre}} = 2C_A - h ; [\text{SO}_4^{2-}]_{\text{équilibre}} = h - C_A.$$

Pour déterminer h , qui est une concentration à l'équilibre, on fait appel à une constante d'équilibre, ici K_a :

$$K_a = \frac{(C_A - h)h}{2C_A - h}$$

Il faut résoudre : $h^2 - (K_a + C_A)h + 2K_a C_A = 0$. On trouve $\text{pH} = 1,13$.

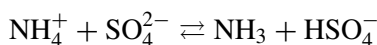
Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.
 $\text{pH} \leq \text{p}K_{a2} - 1 = 8,2$: la réaction de NH_4^+ avec l'eau est négligeable.

8. À 10 mL, dans le bécher, nous avons une solution contenant NH_4^+ à la concentration $C'_A \frac{10}{20} = 0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, SO_4^{2-} à la concentration $C_A \frac{10}{20} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, Na^+ et H_2O . La réaction prépondérante est :



Nous nous trouvons dans la situation d'un mélange acide-base non conjugués mais leurs concentrations initiales sont différentes donc la formule $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_{a2})$ ne s'applique pas ici. Il faut donc déterminer les concentrations à l'équilibre.

Point méthode : Les concentrations se calculent en faisant un bilan sur la réaction prépondérante que l'on suppose peu déplacée puisque la constante d'équilibre K est inférieure à 10^{-4} .



État initial 0,075 0,025 0 0

État d'équilibre 0,075 0,025 y y

$[\text{NH}_4^+]_{\text{équilibre}} = 0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{équilibre}} = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$[\text{NH}_3]_{\text{équilibre}} = [\text{HSO}_4^-]_{\text{équilibre}} = y$.

Point méthode : Nous avons deux inconnues : y et h . Il nous faut deux équations. y et h sont des concentrations à l'équilibre, on fait donc appel à des constantes d'équilibre pour les déterminer.



$$K_a = \frac{0,025 \times h}{y} \text{ et } K_{a2} = \frac{y \times h}{0,075} \text{ donc } K_a K_{a2} = \frac{0,025 \times h^2}{0,075} = \frac{h^2}{3}$$

$$\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_a + \text{p}K_{a2} + \text{p}3) = 5,36$$

Vérifications : $\text{pH} \leq 6,5$: l'autoprotolyse de l'eau est négligeable.

On peut vérifier le calcul en utilisant la courbe pH-métrique pour mesurer par la méthode des tangentes le pH à 10 mL. Voir figure 5.

Nous avons supposé que la réaction prépondérante était peu déplacée.

$$\text{Vérifions : } K = \frac{y^2}{0,075 \times 0,025} \text{ donc}$$

$$y = \sqrt{10^{-7,2} \times 0,075 \times 0,025} = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Cette concentration est négligeable devant $0,075 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et $0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ donc l'équilibre est peu déplacé.

9. Pour repérer la seconde équivalence (premier saut de pH), on peut utiliser un indicateur coloré car le saut de pH est supérieur à 2. Par ailleurs, le pH est de 5,36. On peut donc proposer le rouge de méthyle.

Le second saut de pH n'est pas assez marqué pour pouvoir utiliser un indicateur coloré.

Exercice 18.5. Solution tampon. D'après CAPES interne 2009**

1. Quelles sont les propriétés d'une solution tampon ?

La solution tampon « tris » est un mélange d'un acide que l'on notera RNH_3^+ et de sa base conjuguée notée RNH_2 . Le pK_a du couple est de 8,2 à 25°C.

2. En notant C_0 la concentration molaire totale du tampon, déterminer, en fonction de C_0 , les concentrations en RNH_3^+ et RNH_2 respectivement notées C_a et C_b dans la solution tampon de pH = 9,8.

3. Que peut-on penser des qualités d'une solution de pH = 9,8 préparée à l'aide d'un couple acide base de $pK_a = 8,2$? Pour répondre à cette question, calculer le pouvoir tampon β de la solution lorsque pH = 8,2 puis lorsque pH = 9,8 puis conclure.

4. La solution est préparée en introduisant une masse m_a de l'acide, sous forme chlorure (RNH_3Cl) et une masse m_b de la base (RNH_2) dans une fiole jaugée de 1,00 L et en complétant avec de l'eau distillée.

Calculer les masses m_a et m_b à introduire pour obtenir une solution tampon de concentration molaire $C_0 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Données : Masses molaires :

$\text{RNH}_3\text{Cl} : M_a = 157,6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et $\text{RNH}_2 : M_b = 121,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants sur les solutions tampon :

- la définition ;
- la qualité ;
- la préparation.



1. Une solution tampon est une solution pour laquelle le pH varie peu lorsque l'on ajoute un acide ou une base (en quantité raisonnable) ou lors d'une dilution.

2. Soit C_0 la concentration molaire totale donc $C_0 = C_a + C_b$, en respectant les notations de l'énoncé.

Par ailleurs, $K_a = \frac{C_b \times h}{C_a}$. On a donc $C_b = C_a \frac{K_a}{h}$

$$C_0 = C_a + C_b = C_a + C_a \frac{K_a}{h} = C_a \left(1 + \frac{K_a}{h} \right)$$

On obtient ainsi :

$$C_a = \frac{C_0}{1 + \frac{K_a}{h}} = \frac{C_0 h}{h + K_a}$$

$$C_b = C_a \frac{K_a}{h} = \frac{C_0 h}{h + K_a} \frac{K_a}{h} = \frac{C_0 K_a}{h + K_a}$$

3. Pour obtenir une solution tampon de $\text{pH} = 9,8$, il est préférable d'utiliser un couple de pK_a proche de $9,8$. Ce qui n'est pas le cas ici.

Calculons le pouvoir tampon β de la solution lorsque $\text{pH} = 8,2$ (situation optimale) puis lorsque $\text{pH} = 9,8$ (situation étudiée ici).

Pour la situation optimale, nous allons utiliser l'expression $\beta = 2,3 C_0 x(1 - x)$ où x est la fraction molaire en acide. Pour cette situation optimale, $x = 0,5$ d'où :

$$\beta = 2,3 \times 5,0 \cdot 10^{-2} \times 0,5 \times 0,5 = 2,9 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour cette situation optimale, $\text{pH} = pK_a = 8,2$ (la concentration en acide vaut $\frac{C_0}{2}$)

Pour calculer le pouvoir tampon de la solution étudiée, nous allons partir de la définition :

$$\beta = -\frac{dC_{\text{acide}}}{d\text{pH}}$$

dC_{acide} est la variation de concentration entre la situation optimale et la situation étudiée et $d\text{pH}$ est la variation de pH correspondante.

$$\beta = -\frac{\left(C_a - \frac{C_0}{2} \right)}{d\text{pH}} = -C_0 \frac{\frac{h}{h + K_a} - \frac{1}{2}}{d\text{pH}}$$

$$\beta = -5,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{10^{-9,8}}{10^{-9,8} + 10^{-8,2}} - 0,5 = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le pouvoir tampon est plus faible que celui de la solution optimale, la solution est un moins bon tampon.

4. La masse m_a correspond à la concentration C_a :

$$C_a = \frac{n_a}{V} = \frac{m_a}{M_a \times V}$$

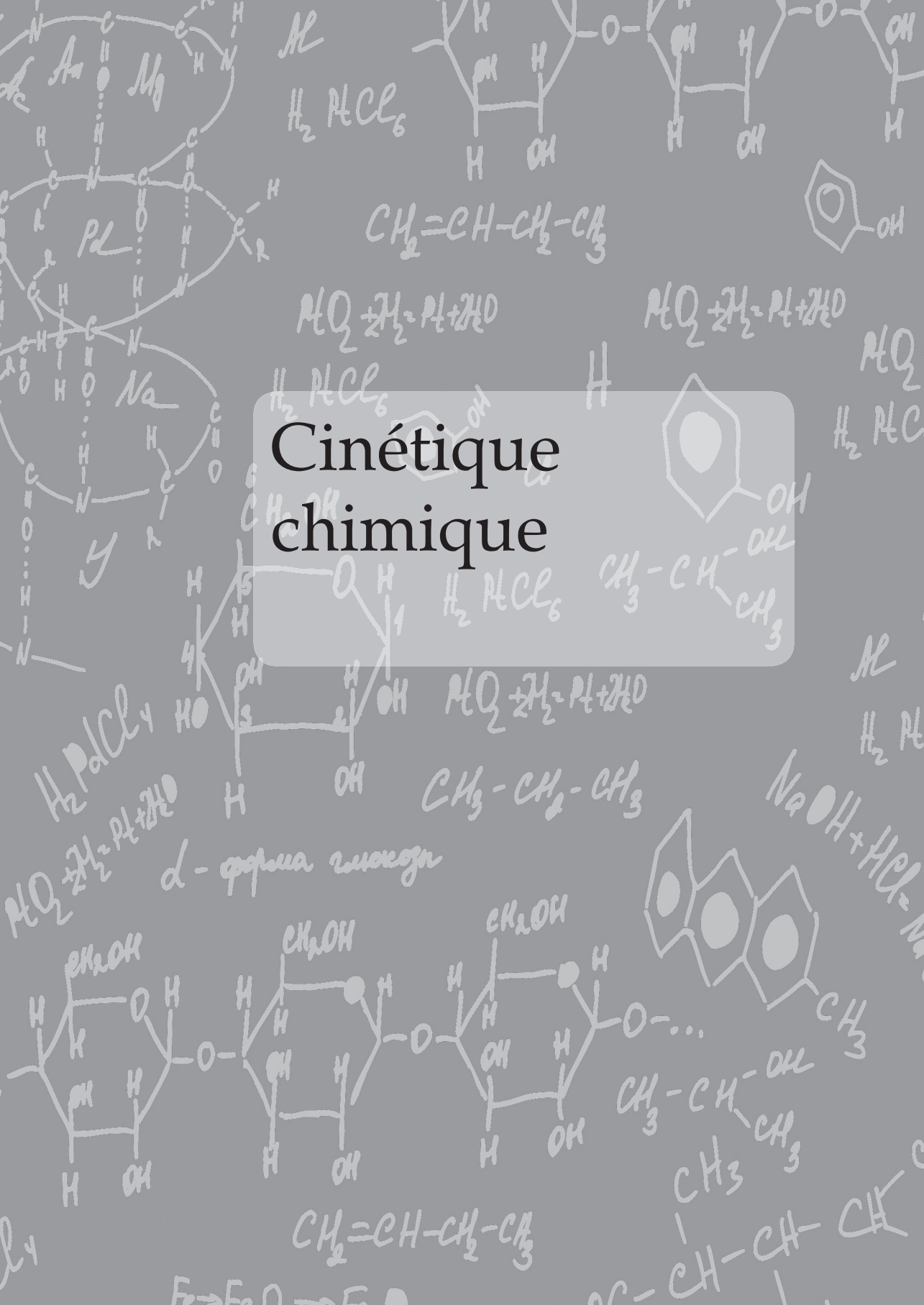
$$\text{donc } m_a = C_a \times M_a \times V = \frac{C_0 h}{h + K_a} \times M_a \times V$$

$$m_a = 5,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{10^{-9,8}}{10^{-9,8} + 10^{-8,2}} \times 157,6 \times 1 = 0,19 \text{ g}$$

$$\text{De même, } m_b = C_b \times M_b \times V = \frac{C_0 K_a}{h + K_a} \times M_b \times V$$

$$m_b = 5,0 \cdot 10^{-2} \times \frac{10^{-8,2}}{10^{-9,8} + 10^{-8,2}} \times 121,1 \times 1 = 5,9 \text{ g}$$

Cinétique chimique



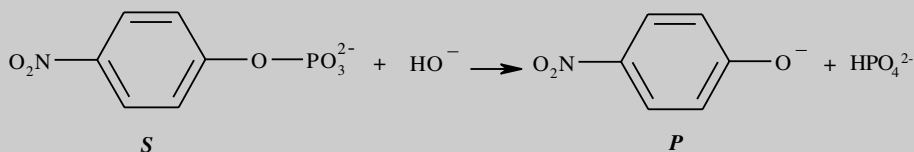
Détermination d'ordres partiels et de constante de vitesse

Point méthode : dans tout exercice de cinétique, il est utile à un moment ou un autre de faire un tableau d'avancement.

Exercice 19.1. Utilisation d'une courbe expérimentale (d'après Capes interne 2009) *

On se propose d'étudier la cinétique de la réaction totale d'hydrolyse du paranitrophénylphosphate (que l'on notera *S*), composé incolore, en paranitrophénolate (que l'on notera *P*), de couleur jaune en milieu basique. La réaction libère également des ions hydrogénophosphate (HPO_4^{2-}).

Le bilan de la réaction est le suivant :



La réaction $\text{S} + \text{HO}^- \rightarrow \text{P} + \text{HPO}_4^{2-}$ est suivie en mesurant l'absorbance du milieu réactionnel au cours du temps à une longueur d'onde de 400 nm.

À cette longueur d'onde, seul *P* absorbe le rayonnement et son absorbance suit la loi de Beer Lambert.

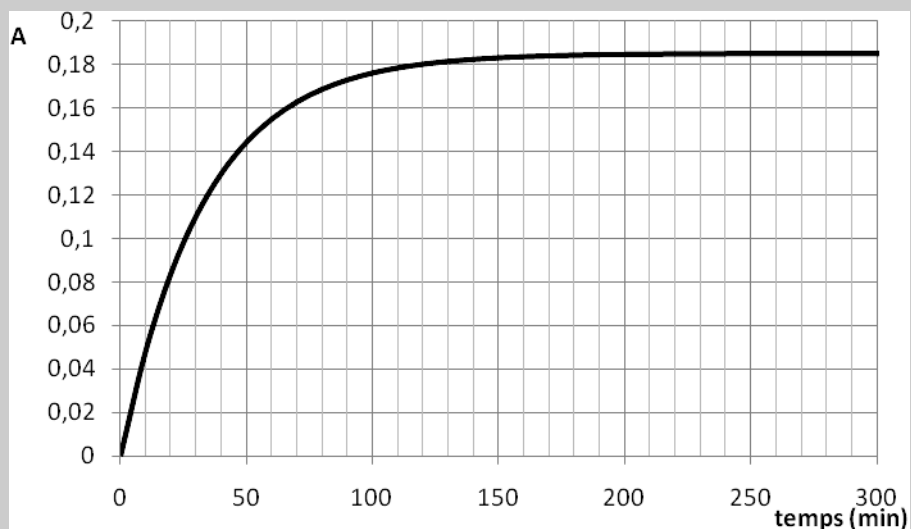
À $t = 0$, on introduit le réactif *S* avec une concentration initiale $[\text{S}]_0 = 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et les ions HO^- en excès.

On enregistre l'évolution de l'absorbance au cours du temps. La courbe obtenue est reproduite page suivante.

On donne le coefficient d'absorption de *P* à 400 nm, $\varepsilon_P = 1,85 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ et la longueur de la cuve $\ell = 1,00 \text{ cm}$.

1. Donner la définition de la vitesse volumique de la réaction.
2. Exploiter la courbe pour en déduire la vitesse en $t = 0 \text{ min}$ et en $t = 50 \text{ min}$.
3. Définir le temps de demi-réaction et l'évaluer à partir de la courbe.

Dans les conditions de l'expérience, la vitesse de la réaction suit la loi de vitesse : $v = k[\text{S}]$.



4. Quel est l'ordre de la réaction ? Quelle est la dimension de k ?
5. Exprimer $[S]$ en fonction du temps, de $[S]_0$ et de k .
6. En déduire l'expression du temps de demi-réaction en fonction de k . Évaluer k .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la détermination graphique d'une vitesse de réaction et du temps de demi-réaction à partir d'une courbe donnant l'absorbance en fonction du temps ;
- une cinétique d'ordre 1.



1. La vitesse volumique d'une réaction s'écrit par définition $v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt}$ où ν_i est le coefficient stœchiométrique algébrique et C_i la concentration de l'espèce intervenant dans la réaction.

La vitesse volumique de réaction peut aussi se définir par $v = \frac{d\xi_V}{dt}$ où ξ_V est l'avancement volumique de la réaction et $d\xi_V = \frac{dC_i}{\nu_i}$.

Dans le cadre de cet exercice, la vitesse volumique de réaction peut s'écrire :

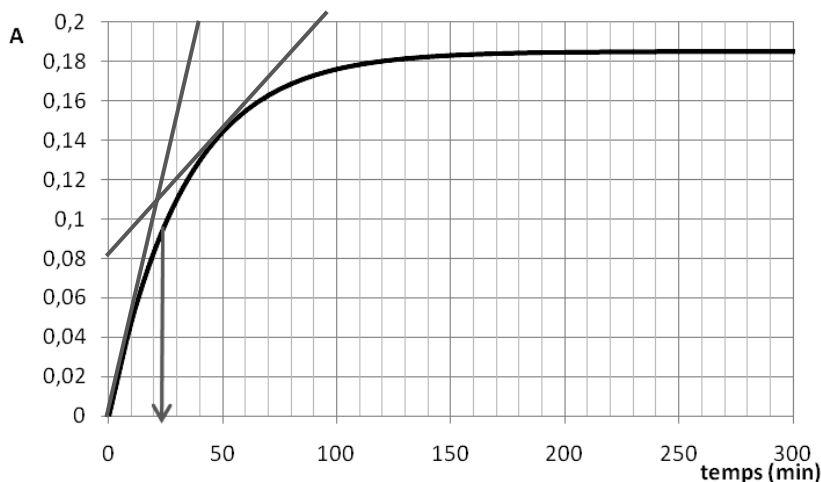
$$v = -\frac{d[S]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = \frac{d[\text{P}]}{dt} = \frac{d[\text{HPO}_4^{2-}]}{dt}$$



2. L'absorbance donnée par la courbe est reliée à la concentration de P par la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon_P \ell [P]$.

La vitesse de réaction s'écrit $v = \frac{d[P]}{dt} = \frac{1}{\varepsilon_P \ell} \frac{dA}{dt}$.

La courbe permet de déterminer la pente $\frac{dA}{dt}$.



À $t = 0 \text{ min}$, $\frac{dA}{dt} = 5 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ donc

$$v(t = 0 \text{ min}) = \frac{1}{1,85 \cdot 10^4 \times 1,00} \times 5 \cdot 10^{-3} \\ = 2,70 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

À $t = 50 \text{ min}$, $\frac{dA}{dt} = \frac{0,2 - 0,08}{90} = 1,33 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ donc

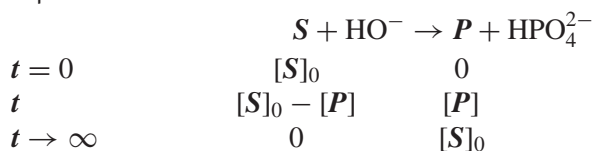
$$v(t = 50 \text{ min}) = \frac{1}{1,85 \cdot 10^4 \times 1,00} \times 1,33 \cdot 10^{-3} \\ = 7,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

3. Le temps de demi-réaction est le temps nécessaire pour consommer la moitié du réactif limitant. Ici, c'est le temps nécessaire pour avoir $[S] = \frac{[S]_0}{2}$.

L'énoncé donne l'absorbance en fonction du temps. On a donc accès à $[P]$ en fonction du temps. Or la définition du temps de demi-réaction concerne $[S]$. Pour relier $[S]$ à $[P]$, il faut faire un tableau d'avancement.



Dressons un tableau d'avancement en nous intéressant uniquement aux espèces S et P :



Au temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$, $[S]_0 - [P] = \frac{[S]_0}{2}$ donc $[P] = \frac{[S]_0}{2} = \frac{[P]_\infty}{2}$.

Comme la concentration est proportionnelle à l'absorbance, au temps de demi-réaction, $A = \frac{A_\infty}{2} = \frac{0,185}{2}$. Graphiquement, on lit $\tau_{1/2} = 23$ min.

4. La vitesse de réaction suit la loi $v = k[S]$. La réaction est donc d'ordre 1 et k s'exprime en min^{-1} .

5. La vitesse de réaction s'écrit aussi : $v = -\frac{d[S]}{dt}$. On obtient alors l'équation différentielle :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k[S]$$

On la résout en séparant les variables puis en intégrant :

$$\int_{[S]_0}^{[S]} \frac{d[S]}{[S]} = k \int_0^t dt$$

$$\ln[S] - \ln[S]_0 = -kt$$

$$\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -kt$$

$$[S] = [S]_0 e^{-kt}$$

6. $\ln \frac{[S]}{[S]_0} = -kt$ donc au temps de demi-réaction $\ln \frac{1}{2} = -k\tau_{1/2}$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k}$$

Pour des réactions d'ordre 1, le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale.



$$k = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}} = \frac{\ln(2)}{23} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Exercice 19.2. Décomposition du pentaoxyde de diazote (d'après Concours B ENSA 2007) *

La décomposition du pentaoxyde de diazote, réalisée en phase gazeuse dans un récipient de volume constant, conduit au dioxyde d'azote et au dioxygène suivant une réaction totale :



Tous les gaz sont supposés parfaits. $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

1. On introduit une mole de N_2O_5 dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$ maintenu à $T = 140^\circ\text{C}$ à l'instant initial.

a) Calculer la pression initiale dans le récipient

b) Quelle sera la pression dans le récipient en fin d'évolution (durée infinie) ?

2. On suit la cinétique de cette réaction en traçant la courbe $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5})$ en fonction du temps, où $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ est la pression partielle en N_2O_5 dans le récipient. Cette courbe est un segment de droite. On constate d'autre part qu'il reste 0,5 mol de N_2O_5 dans le récipient à l'instant $t = 8 \text{ s}$.

En déduire l'ordre de la réaction et la valeur de la constante de vitesse k .

3. Si l'expérience est réalisée en partant de deux moles de N_2O_5 , au bout de combien de temps obtiendra-t-on le même rendement de 50 %. Commenter brièvement.

4. Établir la loi donnant la pression totale P dans le récipient en fonction du temps et de la pression initiale.

5. L'expérience étant réalisée à 90°C , on mesure un temps de demi-réaction de 9 minutes. Calculer l'énergie d'activation de la réaction.

Cet exercice permet d'étudier les points suivants :

- l'étude d'une cinétique en phase gazeuse ;
- la détermination de constantes de vitesse et d'énergie d'activation.

Point méthode : Avant de commencer nous pouvons déjà établir le tableau d'avancement auquel on rajoute une colonne $n_{\text{tot gaz}}$ comme tous les composés sont gazeux.

	N_2O_5	\rightarrow	2NO_2	$+$	$\frac{1}{2} \text{O}_2$	$n_{\text{tot gaz}}$
$t = 0$	$n_0 = 1$		0		0	n_0
t	$n(t) = n_0 - \xi(t)$		$2\xi(t)$		$\frac{\xi(t)}{2}$	$n_0 + \frac{3\xi(t)}{2}$
$t \rightarrow \infty$	0		$2n_0$		$\frac{n_0}{2}$	$\frac{5n_0}{2}$



1. D'après la loi des gaz parfait, on a :

$$\text{a) } P_0 = P_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{n_0 RT}{V} = \frac{1 \times 8,31 \times (273/140)}{10 \cdot 10^{-3}} = 3,4 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

b) D'après le tableau d'avancement il vient :

$$P_\infty = \frac{n_{\text{tot gaz}, \infty} RT}{V} = \frac{5n_0 RT}{2V} = \frac{5}{2} P_0 = 8,6 \cdot 10^5 \text{ Pa}$$

2. Pour une cinétique d'ordre 1, cherchons tout d'abord à établir l'expression de $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$ en fonction du temps. Pour une réaction d'ordre 1 par rapport à

$$\text{N}_2\text{O}_5 : v = \frac{dn_{\text{N}_2\text{O}_5}}{dt} = kn_{\text{N}_2\text{O}_5}.$$

Ceci est équivalent à $v = \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$, dont chaque membre a été multiplié par le volume.



En séparant les variables puis en intégrant entre $(t = 0, n_0)$ et $(t, n_{\text{N}_2\text{O}_5})$, il vient : $n_{\text{N}_2\text{O}_5} = n_0 e^{-kt}$.

La pression partielle de N_2O_5 est la pression qu'aurait N_2O_5 s'il était seul dans le volume V et à la température T . Nous pouvons ainsi écrire : $P_{\text{N}_2\text{O}_5} V = n_{\text{N}_2\text{O}_5} RT$.



En multipliant chaque membre par $\frac{RT}{V}$, on obtient :

$$(P_{\text{N}_2\text{O}_5} = P_0 e^{-kt}) \Leftrightarrow (\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5}) = \ln(P_0) - kt)$$

On nous donne ici le résultat d'une régression linéaire, $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5}) = f(t)$ est une droite il s'agit donc bien d'une cinétique d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 .

Au bout de $8s$ la moitié du réactif a été consommé, il s'agit donc du temps de demi-réaction.

$$\text{Pour } t = \tau_{1/2}, \left(n_{\text{N}_2\text{O}_5} = \frac{n_0}{2} = n_0 e^{-k\tau_{1/2}} \right) \Leftrightarrow \left(\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} \right)$$

$$k = \frac{\ln(2)}{\tau_{1/2}} = 8,7 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

3. Le temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1 est indépendant de la quantité de matière de réactif donc quelles que soient les quantités initiales de réactif le rendement de 50 % est obtenu au bout de $8s$.

4. D'après le tableau d'avancement et le résultat de la question 2, nous avons :

$$(n_{\text{N}_2\text{O}_5} = n_0 e^{-kt} = n_0 - \xi_{(t)}) \Leftrightarrow (\xi_{(t)} = n_0(1 - e^{-kt}))$$

$$\text{Ainsi : } n_{\text{tot gaz}}(t) = n_0 + \frac{3}{2} n_0(1 - e^{-kt}) = n_0 \left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2} e^{-kt} \right)$$

$$\text{En multipliant chaque membre par } \frac{RT}{V}, \text{ il vient : } P_{(t)} = P_0 \left(\frac{5}{2} - \frac{3}{2} e^{-kt} \right).$$

On peut vérifier que cette relation est en accord avec les résultats de la question 1.



5. À 90°C, d'après la question 2, on a : $k' = \frac{\ln(2)}{t'_{1/2}}$.



Pour utiliser et comparer les constantes de vitesse à différentes températures il faut exprimer le temps de demi-réaction dans la même unité, ici en secondes.



$$k' = \frac{\ln(2)}{9 \times 60} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

D'après la loi d'Arrhénius : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$

Ici on connaît les valeurs de la constante de vitesse pour deux températures, il suffit de faire le rapport des deux :

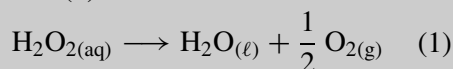


$$\frac{k}{k'} = \frac{e^{-\frac{E_a}{RT'}}}{e^{-\frac{E_a}{RT}}} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T} \right)}$$

$$E_a = \frac{R \ln \left(\frac{k}{k'} \right)}{\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}} = \frac{8,31 \ln \left(\frac{8,7 \cdot 10^{-2}}{1,3 \cdot 10^{-3}} \right)}{\frac{1}{273 + 90} - \frac{1}{273 + 140}} = 104,7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Exercice 19.3. Temps de réaction (d'après Agro TB 2006) **

Le peroxyde d'hydrogène se décompose lentement en solution aqueuse selon la réaction d'équation-bilan (1) :



La réaction (1) est très lente. En présence de poudre de platine, elle est d'ordre 2 par rapport au peroxyde d'hydrogène, on note k sa constante de vitesse dans ces conditions.

On considère $V_{\text{sol}} = 100 \text{ mL}$ d'une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène de concentration initiale $C_i = 2,00 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. À l'instant $t = 0$, on introduit une petite quantité de platine et la réaction (1) démarre aussitôt. On mesure le volu-

me $V(\text{O}_2)$ de dioxygène gazeux dégagé par la solution au cours du temps, sous la pression $P = 1,013$ bar et à température $T = 298$ K fixées. Le dioxygène est considéré comme un gaz parfait, et on néglige sa solubilité dans l'eau.

On note $C_i - x$ la concentration en peroxyde d'hydrogène dans la solution étudiée à l'instant t .

1. Exprimer la vitesse de la réaction (1), notée v , à l'instant t , en fonction de k , C_i et x , dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2 par rapport au peroxyde d'hydrogène.
2. En déduire une relation entre C_i , x , k et t .
3. Exprimer le temps de demi-réaction, noté $\tau_{1/2}$ en fonction de k et C_i .
4. Exprimer le temps de trois-quarts de réaction, noté $\tau_{3/4}$, au bout duquel les trois-quarts du peroxyde d'hydrogène initial ont été consommés, en fonction de k et C_i .
5. En déduire la valeur du rapport $\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}}$ dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2.
6. On obtient expérimentalement les résultats suivants :

t (min)	0	10	25	75	120	∞
$V(\text{O}_2)$ (L)	0	0,70	1,22	1,83	2,02	2,44

En utilisant le résultat de la question 5., montrer que l'hypothèse d'ordre 2 est cohérente avec les résultats expérimentaux.

7. Calculer k , en précisant son unité.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- une cinétique d'ordre 2 ;
- l'expression des temps de demi-réaction et de trois-quarts réaction ;
- l'exploitation de mesures de volumes.



1. Par définition, la vitesse volumique de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_2(g)]}{dt}$$

Les énoncés ne précisent pas toujours le terme volumique. Il est toujours sous-entendu.



- La réaction étant supposé d'ordre 2 par rapport à l'eau oxygénée, on a :

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2 = k(C_i - x)^2$$

2. En combinant les deux relations, on obtient alors l'équation différentielle :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]^2$$

On la résout en séparant les variables puis en intégrant :

$$\int_{C_i}^{C_i-x} -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]^2} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \right]_{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}^{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k[t]_0^t$$

$$\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]} - \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = kt$$

$$\frac{1}{C_i - x} - \frac{1}{C_i} = kt$$

3. Par définition du temps de demi-réaction : $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{1/2}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{2} = \frac{C_i}{2}$.

Ainsi :

$$\left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{1/2}}} - \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = k\tau_{1/2} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{2}{C_i} - \frac{1}{C_i} = k\tau_{1/2} \right)$$

$$\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_i}$$

4. De même $\tau_{3/4}$ correspond au temps au bout duquel il reste un quart du peroxyde d'hydrogène initial : $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{3/4}} = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{4} = \frac{C_i}{4}$. Ainsi :

$$\left(\frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{3/4}}} - \frac{1}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = k\tau_{3/4} \right) \Leftrightarrow \left(\frac{4}{C_i} - \frac{1}{C_i} = k\tau_{3/4} \right)$$

$$\tau_{3/4} = \frac{3}{kC_i}$$

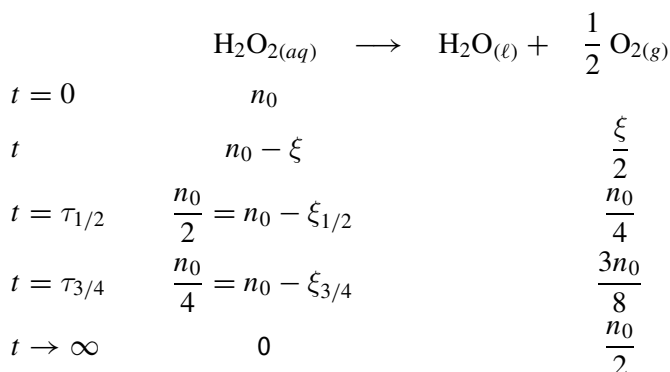
5. Par conséquent, dans l'hypothèse d'une réaction d'ordre 2, on obtient :

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = 3$$

6. Nous allons chercher comment utiliser les résultats expérimentaux pour déterminer les temps de demi et de trois-quarts de réaction. Faisons le tableau d'avancement en faisant apparaître les temps de demi et de trois quarts de réaction et en traduisant qu'au bout d'un temps infini, la réaction (supposé totale) est terminée.



Le tableau d'avancement doit être effectué avec les quantités de matière (et non les concentrations) car les espèces intervenant sont dans des phases différentes.



On note n_0 la quantité de matière initiale de $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$

L'énoncé donnant le volume de $\text{O}_{2(g)}$ dégagé par la réaction, nous ne nous intéressons qu'aux quantités de matière dues à la réaction (on ne prend pas en compte la quantité de matière de $\text{O}_{2(g)}$ due à la présence d'air).



Appliquons l'équation d'état des gaz parfaits aux instants $t = \tau_{1/2}$, $t = \tau_{3/4}$ et $t \rightarrow \infty$, sachant que la seule espèce gazeuse est le dioxygène :

$$PV(\text{O}_2)_{1/2} = \frac{n_0}{4} RT ; PV(\text{O}_2)_{3/4} = \frac{3n_0}{8} RT ; PV(\text{O}_2)_\infty = \frac{n_0}{2} RT$$

On constate ainsi que $V(\text{O}_2)_{1/2} = \frac{V(\text{O}_2)_\infty}{2}$ et $V(\text{O}_2)_{3/4} = \frac{3}{4} V(\text{O}_2)_\infty$.

Par lecture du tableau : $V(\text{O}_2)_\infty = 2,44 \text{ L}$.

$$V(\text{O}_2)_{1/2} = \frac{V(\text{O}_2)_\infty}{2} = 1,22 \text{ L}, \text{ on a donc } \tau_{1/2} = 25 \text{ min} ;$$

$$V(\text{O}_2)_{3/4} = \frac{3}{4} V(\text{O}_2)_\infty = 1,83 \text{ L} \text{ et on lit } \tau_{3/4} = 75 \text{ min} ;$$

Par conséquent :

$$\frac{\tau_{3/4}}{\tau_{1/2}} = \frac{75}{25} = 3$$

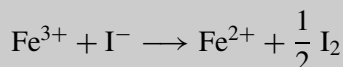
D'après la question 5, on peut conclure que l'hypothèse de l'ordre 2 est cohérente.

7. D'après la question 3 : $\left(\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_i}\right) \Leftrightarrow \left(k = \frac{1}{\tau_{1/2}C_i}\right)$

$$k = \frac{1}{25 \times 2,00} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Exercice 19.4. Étude d'une cinétique d'oxydation. D'après ENSTIM 2008**

On souhaite étudier la réaction d'oxydoréduction en phase aqueuse :



1. Si la concentration d'ions iodure passe de C_0 à $C_0 - x$ entre 0 et t comment définit-on par rapport à x la vitesse volumique de la réaction ?
2. On suppose une cinétique avec ordre, de constante de vitesse k ; on note a l'ordre partiel par rapport aux ions ferrique Fe^{3+} et b l'ordre partiel par rapport aux ions iodure I^- . Comment s'écrit la vitesse v ? Quelle est alors l'unité usuelle de k (au besoin en fonction de a et b) ?
3. À $t = 0$, on réalise le mélange d'une solution d'iodure de potassium avec une solution ferrique. À la date t , on prélève à la pipette 5 mL de solution et on le dilue 10 fois avant de procéder à un dosage de la quantité d'iode formée. Justifier l'intérêt cinétique de cette dilution.
4. Les résultats d'une série de mesures sont présentés ci-dessous, x se rapportant à la quantité d'ions iodure qui ont été oxydés dans le milieu réactionnel à la date du prélèvement.

t (s)	60	120	180	240	300
x ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	13	25	36	46	55

Que représente la grandeur $\frac{x(t)}{t}$? Pourquoi diminue-t-elle en cours de réaction ?

Représenter graphiquement cette grandeur en fonction de t à partir du tableau ci-dessus, avec en abscisse $t \in [0, 300\text{s}]$; en déduire une estimation de la valeur initiale $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$.

5. Grâce à la méthode précédente, on détermine les valeurs initiales de $\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ pour différentes concentrations initiales des deux réactifs. Quelques résultats sont présentés ci-dessous :

$c_0 = [\text{I}^-]_0$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2	2	2	6	6	8
$[\text{Fe}^{3+}]_0$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2	4	8	2	4	8
$\left(\frac{dx}{dt}\right)_0$ en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	5,7	11,1	22,5	52	99	354

En déduire les valeurs de a et b , supposées entières.

6. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k définie à la question 2 ; on précisera la méthode suivie pour utiliser au mieux les données.

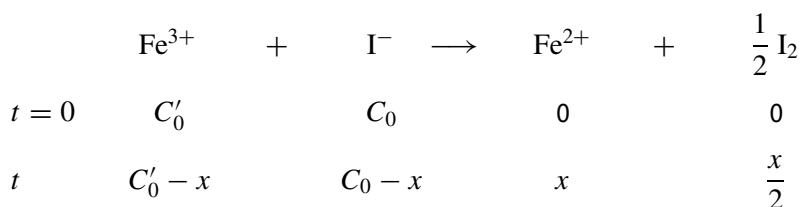
7. Dans l'hypothèse d'un état initial ne contenant que les deux réactifs à la même concentration C_0 , établir la relation littérale donnant $x(t)$, sous la forme : « expression en (x, C_0) = expression en (k, t) ». En déduire la dépendance entre le temps de demi-réaction τ et la concentration C_0 .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'étude d'une cinétique d'ordre 1 ;
- la méthode des vitesses initiales pour la détermination d'ordres et de constante de vitesse.



1. La réaction ayant lieu en phase aqueuse et le volume étant constant, on peut faire le tableau d'avancement en concentration.



Par définition, la vitesse volumique de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{I}^-]}{dt} = \frac{d[\text{Fe}^{2+}]}{dt} = \frac{dx}{dt}.$$

2. D'après l'énoncé, on peut écrire :

$$v = k[\text{Fe}^{3+}]^a[\text{I}^-]^b \quad (1)$$

Les concentrations s'exprimant en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et la vitesse volumique de la réaction en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, par analyse dimensionnelle k s'exprime alors en $\text{mol}^{1-(a+b)} \cdot \text{L}^{(a+b)-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. La dilution diminue la concentration des espèces intervenant dans la loi de vitesse (1) donc elle fait chuter la vitesse de la réaction :

$\text{Fe}^{3+} + \text{I}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \frac{1}{2} \text{I}_2$. Ainsi, la réaction ne se poursuit pas et le dosage permet de calculer une concentration correspondant à une date donnée du suivi cinétique.

4. Par analyse dimensionnelle $\frac{x(t)}{t}$ s'exprime en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

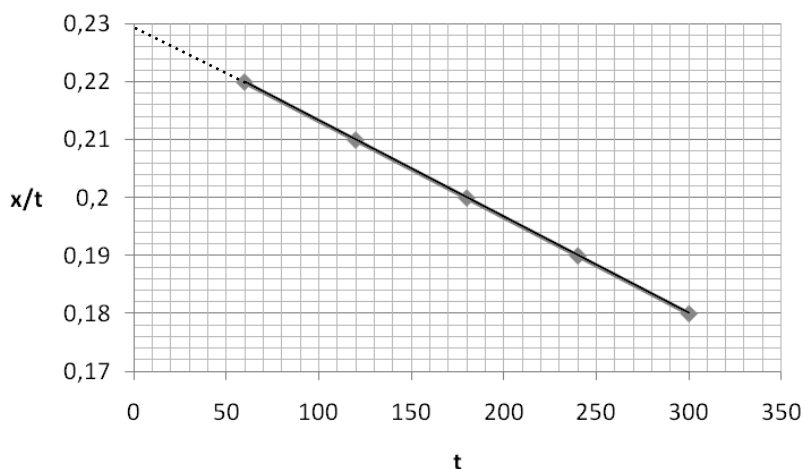
On peut l'écrire $\frac{x(t)}{t} = \frac{x(t) - x(0)}{t - 0}$.

$\frac{x(t)}{t}$ représente donc la vitesse volumique **moyenne** de réaction.

Calculons $\frac{x(t)}{t}$ pour les différents temps du tableau :

t (s)	60	120	180	240	300
x ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	13	25	36	46	55
$\frac{x(t)}{t}$ ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	0,22	0,21	0,20	0,19	0,18

La représentation graphique nous donne une droite :



On détermine graphiquement l'ordonnée à l'origine :

$$\left(\frac{x(t)}{t}\right)_{t \rightarrow 0} = 0,23 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

De plus on peut considérer que $\left(\frac{x(t)}{t}\right)_{t \rightarrow 0} \simeq \left(\frac{dx}{dt}\right)_0 = v_0$.

Par conséquent la vitesse initiale vaut :

$$v_0 = \left(\frac{dx}{dt}\right)_0 \simeq 0,23 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}.$$

5. D'après la relation (1), à l'instant initial on a :

$$v_0 = k[\text{Fe}]_0^a [\text{I}^-]_0^b$$

En prenant le logarithme népérien :

$$\ln(v_0) = \ln(k) + a \ln([\text{Fe}^{3+}]_0) + b \ln([\text{I}^-]_0)$$

Pour les trois premières expériences, la concentration initiale en ions iodures est constante on peut donc faire une régression linéaire du type $\ln(v_0) = f(\ln([\text{Fe}^{3+}]_0))$.

On obtient un coefficient de corrélation proche de 1 (0,9999), on a donc une droite de pente de coefficient directeur $a = 1,014$ et d'ordonnée à l'origine $\ln(k) + b \ln([\text{I}^-]_0)$. Ainsi $a = 1$ (a supposé entier).

On peut ainsi écrire :

$$\ln\left(\frac{v_0}{[\text{Fe}^{3+}]_0}\right) = \ln(k) + b \ln([\text{I}^-]_0)$$

Avec toutes les expériences, on peut faire une seconde régression linéaire en traçant $\ln\left(\frac{v_0}{[\text{Fe}^{3+}]_0}\right) = f(\ln[\text{I}^-]_0)$.

On obtient un coefficient de corrélation proche de 1, on a donc une droite de pente de coefficient directeur b et d'ordonnée à l'origine $\ln(k)$. Ainsi $b = 2$ (supposé entier).

Par conséquent : $v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]_0[\text{I}^-]_0^2$.

6. D'après la précédente régression linéaire, utilisant toutes les données fournies, on a : $(\ln(k) = -0,340) \Leftrightarrow (k = 0,71 \mu\text{mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1})$.

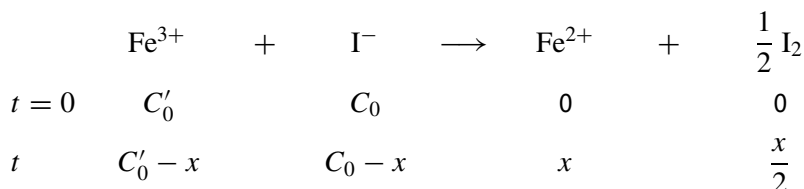


v_0 est donné en $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ donc d'après la question 2, k s'exprime en $\mu\text{mol}^{1-(a+b)} \cdot \text{L}^{(a+b)-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

On aurait pu également envisager de faire la régression linéaire suivant en traçant la droite $v_0 = f([\text{Fe}^{3+}]_0[\text{I}^-]_0^2)$ de pente k .



7. On suppose que l'ordre initial et l'ordre courant sont identiques. D'après le tableau d'avancement en concentration, on a :



À tout instant : $[\text{Fe}^{3+}] = [\text{I}^-] = k(C_0 - x)$.

D'après les questions 1 et 5, on a :

$$v = \frac{dx}{dt} = k[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]^2 = k(C_0 - x)^3$$

On résout l'équation différentielle en séparant les variables puis en intégrant :

$$\int_{C_0}^{C_0-x} -\frac{dx}{(C_0-x)^3} = k \int_0^t dt$$

$$\left[\frac{1}{2} \frac{1}{(C_0-x)^2} \right]_{C_0}^{C_0-x} = kt$$

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{(C_0-x)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = kt$$

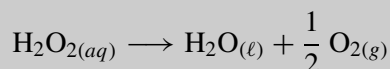
Pour $t = \tau$, on a $x = \frac{C_0}{2}$. En remplaçant dans l'expression précédente il vient :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{1}{\left(\frac{C_0}{2}\right)^2} - \frac{1}{C_0^2} \right) = k\tau$$

$$\tau = \frac{3}{2 \times k \times C_0^2}$$

Exercice 19.5. Solution de peroxyde d'hydrogène et cinétique. D'après Capes externe 2008***

Les solutions d'eau oxygénée ne sont pas stables dans le temps car le peroxyde d'hydrogène se dismute selon la réaction :



1. La réaction étant supposée d'ordre 1, établir la loi donnant la concentration en eau oxygénée en fonction du temps.
2. Dans cette manipulation, la vitesse de réaction est mesurée à partir de la pression dans un erlenmeyer fermé dans lequel on a introduit initialement les réactifs en présence d'air. La température est maintenue constante par un bain thermostaté.

Pour chaque manipulation on introduit dans l'erlenmeyer 30,0 mL d'eau oxygénée à $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 20,0 mL d'eau et 3,0 mL d'une solution contenant un catalyseur (non pris en compte dans l'étude cinétique). On ferme rapidement l'erlenmeyer tout en déclenchant l'acquisition de la mesure de la pression. Le volume disponible pour la phase gazeuse a par ailleurs été mesuré : il est égal à 69,0 mL. L'expérience dont les résultats suivent a été réalisée à $20,3^\circ\text{C}$. ΔP mesure la variation de pression $P(t) - P(t = 0)$.

t (min)	2,5	4,0	5,0	8,0	10,0	12,0	15,0
ΔP (Pa)	3900	7300	9600	1610	2000	2380	2920

Vérifier que ces résultats sont bien compatibles avec une cinétique d'ordre 1.

3. La même réaction a été réalisée à trois autres températures. On a obtenu les valeurs suivantes pour les constantes de vitesse :

T (°C)	11,5	23,8	28,0
k (min ⁻¹)	$6,90 \cdot 10^{-3}$	$2,44 \cdot 10^{-2}$	$3,68 \cdot 10^{-2}$

a) Quelle est la loi qui donne la variation de la constante de vitesse en fonction de la température ? Quels sont ses critères d'utilisation ?

b) Calculer l'énergie d'activation de la réaction de décomposition de l'eau oxygénée.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'étude d'une cinétique d'ordre 1 par mesure de pression ;
- la loi d'Arrhénius et son utilisation pour calculer l'énergie d'activation.



1. Par définition, la vitesse volumique de la réaction s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} = 2 \frac{d[\text{O}_{2(g)}}{dt}$$

La réaction étant supposé d'ordre 1 par rapport à l'eau oxygénée, on a :

$$v = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

On obtient alors l'équation différentielle :

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

On la résout en séparant les variables puis en intégrant :

$$\int_{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}^{[\text{H}_2\text{O}_2]} \frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]} = k[\text{H}_2\text{O}_2]$$

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2] - \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = -kt$$

$$\ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{[\text{H}_2\text{O}_2]_0} = -kt$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 e^{-kt}$$

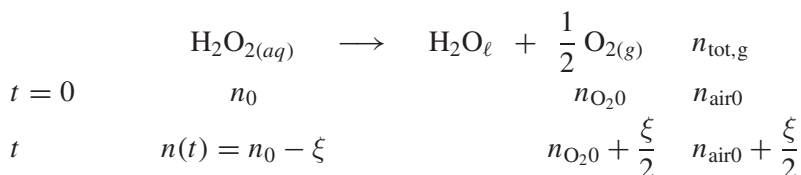
2. D'après la question 1, $\ln[\text{H}_2\text{O}_2] - \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = -kt$ donc en traçant $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps, une cinétique d'ordre 1 donne une droite de pente $-k$.

Pour vérifier que la cinétique est d'ordre 1, on peut faire une régression linéaire du type : $\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t) = at + b$ ou effectuer un tracé en portant $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$ en fonction du temps.

L'énoncé ne donne pas $[\text{H}_2\text{O}_2]$ mais ΔP . Il faut faire tout d'abord le lien entre ΔP et $[\text{H}_2\text{O}_2]$, puis vérifier le modèle d'une cinétique d'ordre 1 à l'aide d'une régression linéaire. Pour cela, nous effectuons dans un premier temps un tableau d'avancement.



Le tableau d'avancement doit être effectué avec les quantités de matière (et non les concentrations) car les espèces intervenant sont dans des phases différentes.



On note n_0 la quantité de matière initiale de $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$, $n_{\text{O}_2,0}$ la quantité initiale de $\text{O}_{2(aq)}$ due à la présence d'air et $n(t)$ la quantité de matière de $\text{H}_2\text{O}_{2(aq)}$ à un instant t . On a par ailleurs précisé la quantité de matière totale en phase gazeuse.



Il faut bien faire la distinction entre le volume total de la solution $V_{\text{tot},\text{sol}}$ (en L) et le volume de gaz V_g (en m^3) dans les différentes formules.



Appliquons la loi des gaz parfaits aux instants $t = 0$ et t :

$$P(t = 0)V_g = n_{\text{air},0}RT \text{ et } P(t)V_g = \left(n_{\text{air},0} + \frac{\xi}{2}\right)RT$$

$$P(t) - P(t = 0) = \frac{1}{2} \frac{RT}{V_g} \times \xi$$

$P(t) - P(t = 0)$ est proportionnel à l'avancement ξ et peut donc être utilisé pour faire un suivi cinétique de la réaction.

Cette relation permet d'exprimer l'avancement :

$$\xi = \frac{2V_g}{RT} \Delta P$$

Exprimons maintenant la concentration en peroxyde d'hydrogène aux instants $t = 0$ et t :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{n_0}{V_{\text{tot,sol}}} \text{ et } [\text{H}_2\text{O}_2](t) = \frac{n_0 - \xi}{V_{\text{tot,sol}}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - \frac{\xi}{V_{\text{tot,sol}}}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = [\text{H}_2\text{O}_2]_0 - \frac{2V_g}{RT \times V_{\text{tot,sol}}} \Delta P$$

Maintenant que la relation entre $[\text{H}_2\text{O}_2]$ et ΔP est établie, nous allons vérifier que $\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ est une droite.

Pour chaque valeur de ΔP , on calcule la valeur correspondante de $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$.



$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ représente la concentration de la solution dans le bécher avant que la réaction démarre et non la concentration en eau oxygénée de la solution mère ($[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \neq 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).



$$\text{Ainsi : } [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = \frac{C_i \times V_i}{(20 + 30 + 3) \cdot 10^{-3}} = \frac{0,25 \times 30 \cdot 10^{-3}}{53 \cdot 10^{-3}}$$

$$\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = \ln\left(\frac{0,25 \times 30 \cdot 10^{-3}}{53 \cdot 10^{-3}} - \frac{2 \times 69 \cdot 10^{-6}}{8,31 \times 293,3 \times 53 \cdot 10^{-3}} \Delta P\right)$$

t (min)	2,5	4,0	5,0	8,0	10,0	12,0	15,0
ΔP (Pa)	3900	7300	9600	1610	2000	2380	2920
$\ln[\text{H}_2\text{O}_2]$	-1,99	-2,01	-2,03	-2,08	-2,12	-2,15	-2,20

On trace $\ln[\text{H}_2\text{O}_2] = f(t)$ par régression linéaire et on trouve un coefficient de corrélation $r = 0,9998$ (et $a = -0,0175$; $b = -1,939$).

Le coefficient de corrélation prouve que la courbe obtenue est une droite : la réaction est bien d'ordre 1.

La pente permet d'obtenir la valeur de la constante de vitesse :

$$k = 1,76 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

3. a) La loi d'Arrhénus donne la relation entre la constante de vitesse et

la température : $k = A e^{-\frac{E_a}{RT}}$.

A est la constante pré-exponentielle (traduit la probabilité de rencontre des réactifs), T est en *Kelvin* et E_a est l'énergie d'activation (énergie nécessaire pour que la réaction se fasse) en $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.



La loi d'Arrhénius est valable sur un intervalle de température où l'on peut considérer que l'énergie d'activation reste constante.

b) En passant au logarithme népérien dans la loi d'Arrhénius on a :

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

À l'aide d'une régression linéaire on trace $\ln(k) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ (avec T en K),

on trouve un coefficient de corrélation $r = 0,9999$ et $\ln(k) = a' \times \frac{1}{T} + b'$ avec $a' = -8692,8$ et $b' = 25,56$.

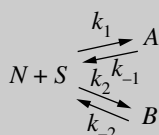
En identifiant, il vient :

$$E_a = -a' \times R = 72,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Réactions complexes

Exercice 20.1. Réactions jumelles. D'après Agreg interne 1997*

Dans une enceinte de volume invariable, maintenue à température constante, se produisent les réactions suivantes :



Chaque réaction est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs. Les concentrations sont notées n , s , a , b à l'instant t . Les concentrations initiales sont $n(0) = n_0$, $s(0) = 0$, $a(0) = 0$, $b(0) = 0$.

1. Donner le système d'équations différentielles ne faisant intervenir que a , b , n , s , t ainsi que les constantes de vitesse. (Ne pas chercher à résoudre ce système).
2. Plutôt que de chercher à résoudre le système, on préfère décomposer la cinétique d'évolution du système en trois régimes : un régime aux temps courts, un régime aux temps intermédiaires et un régime d'équilibre.
3. Étude aux temps courts ; au début, on peut négliger les processus de disparition de A et B par rapport aux processus d'apparition.

a) Que deviennent les équations cinétiques aux temps courts ?

b) Que vaut le rapport $\frac{[A]}{[B]}$ pendant cette période en fonction des constantes de vitesse ?

4. On suppose que le système est parvenu à l'état d'équilibre, exprimer le rapport des concentrations $\frac{[A]_{\infty}}{[B]_{\infty}}$ en fonction des constantes de vitesse.

5. Les courbes aux temps courts et aux temps longs sont données ci-dessous.

a) Déterminer le produit cinétique.

b) Déterminer le produit thermodynamique.

c) Proposer une méthode expérimentale pour être soit sous contrôle cinétique, soit sous contrôle thermodynamique.

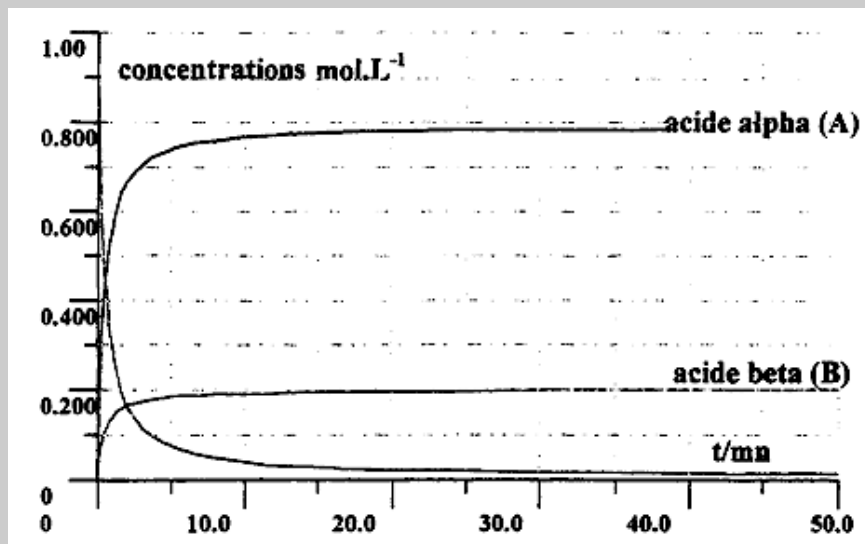


Figure 1 Au temps courts

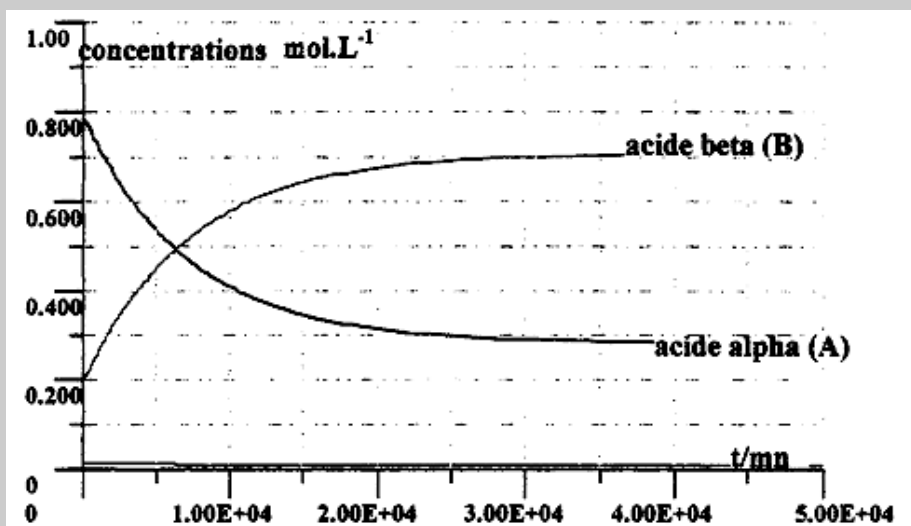


Figure 2 Au temps longs

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'étude de réactions jumelles et réversibles ;
- la notion de contrôle cinétique et de contrôle thermodynamique.



1. On peut exprimer la vitesse de disparition des espèces N et S et les vitesses d'apparition des espèces A et B :

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{ds}{dt} = v_1 - v_{-1} + v_2 - v_{-2}$$

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{ds}{dt} = k_1ns - k_{-1}a + k_2ns - k_{-2}b$$

$$\frac{da}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1ns - k_{-1}a$$

$$\frac{db}{dt} = v_2 - v_{-2} = k_2ns - k_{-2}a$$

2. a) Aux temps courts, d'après l'énoncé, on peut négliger les réactions inverses. Il vient donc :

$$-\frac{dn}{dt} = -\frac{ds}{dt} = (k_1 + k_2)ns$$

$$\frac{da}{dt} = k_1ns$$

$$\frac{db}{dt} = k_2ns$$

b) D'après les relations précédentes, aux temps courts :

$$\frac{da}{db} = \frac{k_1}{k_2}$$

En séparant les variables et en intégrant :

$$\int_0^{a(t)} da = \frac{k_1}{k_2} \int_0^{b(t)} db$$

D'où :

$$\frac{[A]}{[B]} = \frac{a(t)}{b(t)} = \frac{k_1}{k_2}$$

3. Lorsque le système est à l'équilibre alors : ($[A]_\infty = \text{cste}$) $\Leftrightarrow \left(\frac{da}{dt} = 0\right)$

$$k_1[N]_\infty[S]_\infty - k_{-1}[A]_\infty = 0$$

De même on a : ($[B]_\infty = \text{cste}$) $\Leftrightarrow (k_2[N]_\infty[S]_\infty - k_{-2}[B]_\infty = 0)$

D'où :

$$\frac{[A]_\infty}{[B]_\infty} = \frac{k_1k_{-2}}{k_{-1}k_2}$$

4. a) D'après la figure 1 (courbe aux temps courts), le produit cinétique est le composé A (c'est le produit qui se forme le plus vite, c'est-à-dire celui dont la concentration est la plus élevée aux temps courts).

On en déduit également que $k_1 > k_2$.



b) D'après la figure 2 (courbe aux temps longs), le produit thermodynamique est le composé *B* (c'est le produit le plus stable, obtenu majoritairement à l'équilibre, qui correspond aux temps longs).

On en déduit que $\frac{k_1 k_{-2}}{k_{-1} k_2} < 1$, donc d'après les constatations précédentes on en

déduit que $\frac{k_{-1}}{k_{-2}} > \frac{k_1}{k_2} > 1$.



c) Pour être sous contrôle cinétique on peut se placer à basse température ou bien une fois la réaction lancée réaliser une trempe ou bien arrêter la réaction suffisamment tôt (par exemple ici à 50 min).

Pour être sous contrôle thermodynamique on peut attendre que la réaction ait intégralement eu lieu afin de récupérer le produit le plus stable (ici, il faudrait attendre $4 \cdot 10^4 \text{ min} = 28 \text{ jours !!}$) ou bien chauffer afin de l'accélérer pour atteindre l'équilibre plus rapidement.

Exercice 20.2. Réactions inverses. D'après Agro-Véto 2002*

On étudie l'équilibre : *énol* \rightleftharpoons *cétoester*, noté $E \rightleftharpoons C$.

On réalise une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle dans le chloroforme dans laquelle les concentrations en énol et en cétoester valent respectivement e_0 et c_0 à l'instant $t = 0$, et e et c à l'instant t . La concentration totale est égale à a_0 .

On appelle x_0 et x la fraction molaire d'énol respectivement à l'instant initial et à l'instant t . On suit l'évolution de la fraction molaire d'énol x au cours du temps. Elle peut être déterminée par RMN ou par un dosage rédox.

Des prélèvements ont été réalisés à différents instants ; les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

t (h)	0	71,8	215,8	333,3	506,0	∞
x	$x_0 = 0,366$	0,277	0,174	0,130	0,100	$x_e = 0,078$

On désigne par k' la constant de vitesse associée à la formation de l'énol et par k celle associée à la disparition de l'énol. On admet que l'ordre partiel par rapport aux deux constituants est 1.

1. Exprimer la vitesse d'apparition de l'énol à l'instant t en fonction de k , k' , e et c .

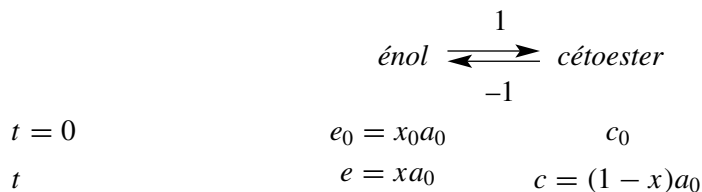
2. Montrer que : $\frac{dx}{dt} = -(k + k')x + k'$

3. Que devient cette expression lorsque x a atteint sa valeur d'équilibre x_e ? En déduire une relation entre x_e , fraction molaire d'énol à l'équilibre, k et k' ?
4. Intégrer l'équation différentielle établie en 2. et trouver une relation entre t , k , k' , x , x_e et x_0 .
5. Vérifier que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'expression proposée.
6. Déduire des résultats expérimentaux les valeurs de k et k' .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'étude de réactions inverses ;
- la détermination de constantes de vitesse.

Avant de commencer nous pouvons déjà constater que, d'après la conservation de la matière, à tout instant $e + c = a_0 = e_0 + c_0$ et nous pouvons établir le tableau d'avancement avec les notations de l'énoncé :



1. L'énol disparaît par la réaction 1 et est formé par la réaction inverse -1. La vitesse d'apparition de l'énol, notée v_e , s'exprime :

$$v_e = \frac{d[\text{énol}]}{dt} = \frac{de}{dt} = -v_1 + v_{-1} = -ke + k'c$$

2. D'après la conservation de la matière et le tableau d'avancement précédent on a :

$$\begin{aligned}
 v_e &= \frac{d(xa_0)}{dt} = a_0 \frac{dx}{dt} = -kxa_0 + k'(1-x)a_0 \\
 \frac{dx}{dt} &= -(k+k')x + k'
 \end{aligned}$$

3. Lorsque x a atteint sa valeur d'équilibre, $x_e = \text{cste}$, on a donc $\frac{dx_e}{dt} = 0$. Ainsi :

$$(0 = -(k+k')x_e + k') \Leftrightarrow \left(x_e = \frac{k'}{k+k'}\right)$$

4. Nous avons une équation différentielle du premier ordre avec second membre non nul :

$$\frac{dx}{dt} + (k+k')x = k'$$

La résolution a lieu en deux étapes :

- Détermination de la solution générale de l'équation homogène

$$\frac{dx}{dt} + (k + k')x = 0$$

La solution d'une telle équation s'écrit : $x_1(t) = \lambda e^{-(k+k')t}$

- Détermination d'une solution particulière de l'équation complète

Le second membre étant constant, nous pouvons rechercher une solution particulière constante :

$$\frac{dx_2}{dt} + (k + k')x_2 = k' \text{ avec } \frac{dx_2}{dt} = 0 \text{ car } x \text{ est constante donc la solution}$$

$$\text{particulière s'écrit : } x_2 = \frac{k'}{k + k'} = x_e.$$

La solution de l'équation différentielle est donc de la forme :

$$x(t) = x_1(t) + x_2 = \lambda e^{-(k+k')t} + x_e$$

C'est maintenant que la constante λ peut être déterminée grâce à la condition initiale : $(x(t=0) = x_0) \Leftrightarrow (x_0 = \lambda e^{-(k+k')0} + x_e = \lambda + x_e)$. Nous obtenons ainsi : $\lambda = x_0 - x_e$ et la solution recherchée est :

$$x(t) = (x_0 - x_e)e^{-(k+k')t} + x_e$$

5. Prenons le logarithme népérien de l'expression précédente :

$$\ln(x(t) - x_e) = \ln(x_0 - x_e) - (k + k')t$$

Point méthode : pour prouver que les résultats expérimentaux sont cohérents avec l'expression trouvée, on cherche à établir à partir de $x(t) = (x_0 - x_e)e^{-(k+k')t} + x_e$ l'équation d'une droite. Si expérimentalement, on trouve une droite (courbe facile à reconnaître lors d'un tracé ou lors d'une régression linéaire avec le coefficient de corrélation), alors on peut affirmer que l'expression théorique et l'expérience concordent.



Faisons une régression linéaire de $y = \ln(x(t) - x_e)$ en fonction de $x = t$.

La pente vaut $-5,1 \cdot 10^{-3}$ et le coefficient de corrélation est de 0,9997, ce qui confirme que la courbe est une droite et que les résultats expérimentaux sont en accord avec l'expression proposée

6. D'après la question précédente on a : $-(k + k') = -5,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

$$\text{D'après la question 3 : } \left(x_e = \frac{k'}{k + k'} \right) \Leftrightarrow (k' = x_e(k + k'))$$

$$\Leftrightarrow (k' = 0,078 \times 5,1 \cdot 10^{-3} = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1})$$

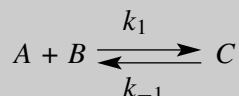
$$\text{Ainsi : } (k = 5,1 \cdot 10^{-3} - k') \Leftrightarrow (k = 4,7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1})$$

La cinétique de chaque réaction étant d'ordre 1 par rapport aux constituants, les constantes de temps s'expriment en s^{-1} .

Exercice 20.3. Étude d'un équilibre. D'après G2E 2010**

Dans les années 1950, Eigen a développé la méthode dite de relaxation pour étudier des réactions en cinétique chimique. Cette méthode consiste à perturber un système chimique à l'équilibre puis à étudier la cinétique de retour à l'équilibre (relaxation).

Modèle. Soit la réaction suivante capable de se relaxer, elle est d'ordre un par rapport à chacun des réactifs dans le sens direct et d'ordre un dans le sens inverse :



On note les concentrations des espèces A , B et C respectivement : a , b , c à l'équilibre ;

$(a - x)$, $(b - x)$, $(c + x)$ à l'instant t , où x est une petite perturbation.

On notera x_0 la perturbation à l'instant $t = 0$.

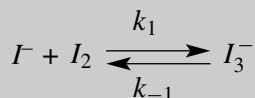
1. Donner une relation entre a , b , c , k_1 et k_{-1} .

2. Exprimer la vitesse de formation de C de deux façons et montrer que, moyennant une approximation que l'on justifiera, l'équation différentielle suivante est suivie par x :

$$\frac{dx}{dt} = -x(k_1(a + b) + k_{-1})$$

3. On peut alors définir le temps de relaxation τ comme le temps au bout duquel $x = \frac{x_0}{2}$. Établir l'expression de τ en fonction de a , b et des constantes de vitesse k_1 et k_{-1} .

Application. On souhaite étudier la cinétique de la réaction suivante qui a lieu en phase aqueuse :



Le tableau suivant regroupe des résultats expérimentaux : $[I^-]_{\text{eq}}$ et $[I_2]_{\text{eq}}$ sont les concentrations à l'équilibre et τ le temps de relaxation :

$[I^-]_{\text{eq}}$ (10^{-3} mol·L $^{-1}$)	$[I_2]_{\text{eq}}$ (10^{-3} mol·L $^{-1}$)	(ns)
0,57	0,36	70,7
1,58	0,24	47,2
2,39	0,39	39,0
2,68	0,16	37,9
3,45	0,14	32,4

4. Quelle droite peut-on tracer pour déterminer simplement les constantes de vitesse k_1 et k_{-1} ?

5. Donner les valeurs de k_1 et k_{-1} .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'équilibre en cinétique,
- l'exploitation d'un tableau de valeurs par régression linéaire.



1. À l'équilibre, $v_1 = v_{-1}$. La réaction directe est d'ordre 1 par rapport à chacun des réactifs, à l'équilibre, $v_1 = k_1ab$. La réaction inverse est d'ordre 1, à l'équilibre, $v_{-1} = k_{-1}c$. La relation demandée est donc :

$$k_1ab = k_{-1}c$$

2. La vitesse de formation de C s'écrit :

$$v_f(C) = \frac{d[C]}{dt} = v_1 - v_{-1} = k_1[A][B] - k_{-1}[C]$$

Or $[C] = c + x$ donc $\frac{d[C]}{dt} = \frac{dx}{dt}$, $[A] = a - x$, $[B] = b - x$.

On obtient donc :

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x)(b-x) - k_{-1}(c+x) \\ \frac{dx}{dt} &= k_1ab - k_1xa - k_1xb + k_1x^2 - k_{-1}c - k_{-1}x \end{aligned}$$

D'après la question 1, $k_1ab = k_{-1}c$ donc :

$$\frac{dx}{dt} = -k_1xa - k_1xb + k_1x^2 - k_{-1}x = -k_1x(a+b-x) - k_{-1}x$$

On trouve l'équation différentielle de l'énoncé à condition que x soit négligeable devant $a+b$, ce qui est le cas puisqu'une petite perturbation est soumise au système. On obtient bien :

$$\frac{dx}{dt} = -x(k_1(a+b) + k_{-1})$$

3. Séparons les variables et intégrons :

$$\begin{aligned} \int_{x_0}^{x_0/2} \frac{dx}{x} &= -(k_1(a+b) + k_{-1}) \int_0^\tau dt \\ \ln \frac{1}{2} &= -(k_1(a+b) + k_{-1})\tau \end{aligned}$$

L'expression cherchée est donc :

$$\tau = \frac{\ln(2)}{(k_1(a+b) + k_{-1})}$$

4. Dans l'application, $[I^-]_{\text{eq}} = a$ et $[I_2]_{\text{eq}} = b$.

Prenons l'inverse de l'expression trouvée dans la question précédente :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k_1(a+b) + k_{-1}}{\ln(2)}$$

On obtient ainsi

$$\frac{\ln(2)}{\tau} = k_1(a+b) + k_{-1}$$

En traçant $y = \frac{\ln 2}{\tau}$ en fonction de $x = a + b$, on doit obtenir une droite de pente k_1 et d'ordonnée à l'origine k_{-1} .

5. Faisons une régression linéaire de $y = \frac{\ln 2}{\tau}$ en fonction de $x = a + b$.

Le coefficient de corrélation est de 1, ce qui confirme que la courbe est une droite.

La pente vaut 183737,03 donc $k_1 = 1,84 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

L'ordonnée à l'origine vaut 272261,719 donc $k_{-1} = 2,72 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$.



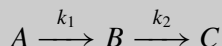
Attention de bien préciser les unités des constantes de vitesse.

Ces valeurs ont été obtenues en prenant :

$[I^-]_{\text{eq}} (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$[I_2]_{\text{eq}} (10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$	(ns)
0,57	0,36	70,7
1,58	0,24	47,2
2,39	0,39	39,0
2,68	0,16	37,9
3,45	0,14	32,4

Exercice 20.4. Réactions consécutives. D'après CCP Deug 2008**

On considère un processus chimique, en phase liquide, dans un réacteur fermé à volume constant et mettant en œuvre deux réactions consécutives :



Chaque réaction est d'ordre 1, k_1 et k_2 étant les constantes respectives de vitesse avec $k_2 > k_1$. À l'instant origine, la concentration en A est a_0 , celles de B et C étant nulles.

1. Soient a , b et c les concentrations respectives de ces composés à l'instant t .

Écrire le système d'équations différentielles reliant les vitesses $\frac{da}{dt}$, $\frac{db}{dt}$, $\frac{dc}{dt}$ et les concentrations a , b , c .

2. Donner l'expression $a = a(t)$.

3. L'équation différentielle $\frac{db}{dt} = f(t)$ conduit par intégration à :

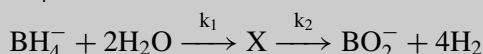
$$b = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

Justifier physiquement que b passe par un maximum, puis déterminer par le calcul l'instant t_1 correspondant à ce maximum. Indiquer et justifier l'allure de la courbe $b = b(t)$.

4. Établir la relation reliant a , b , c et a_0 et en déduire l'expression $c = c(t)$. Indiquer et justifier l'allure de la courbe $c = c(t)$.

5. Application :

L'ion borohydrure BH_4^- s'hydrolyse dans le solvant eau selon la réaction :



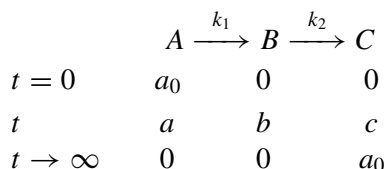
Les réactions 1 et 2 sont du premier ordre, respectivement par rapport à BH_4^- et X avec : $k_1 = 0,02 \text{ min}^{-1}$; $k_2 = 1,92 \text{ min}^{-1}$.

La concentration initiale en BH_4^- est de $1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- a) Au bout de combien de temps, la concentration de X passe-t-elle par un maximum ?
b) Calculer à cet instant, les concentrations en BH_4^- , X et BO_2^- .

Cet exercice permet d'aborder l'étude de réactions consécutives puis propose une application.

Point méthode : Il est toujours utile d'établir un tableau d'avancement, même si l'énoncé ne le demande pas...



1. Les vitesses demandées sont les vitesses de formation des espèces. En notant v_1 et v_2 les vitesses de chaque réaction, nous avons :

$$\frac{da}{dt} = -v_1 ; \quad \frac{db}{dt} = v_1 - v_2 ; \quad \frac{dc}{dt} = v_2$$

De plus, toutes les réactions étant d'ordre 1, nous obtenons les équations différentielles suivantes :

$$\frac{da}{dt} = -k_1 a ; \quad \frac{db}{dt} = k_1 a - k_2 b ; \quad \frac{dc}{dt} = k_2 b$$

2. On résout l'équation différentielle vérifiée par $a(t)$ en séparant les variables puis en intégrant :

$$\int_{a_0}^a \frac{da}{a} = -k_1 \int_0^t dt$$

$$\ln(a) - \ln(a_0) = -k_1 t$$

$$\ln \frac{a}{a_0} = -k_1 t$$

$$a = a_0 e^{-k_1 t}$$

3. *B* est formé par la réaction 1 et consommé par la réaction 2. À l'instant initial sa concentration est nulle : $b_0 = 0$. Au bout d'un temps infini, les réactions étant totales, on a : $b_\infty = 0$.

Par conséquent *b* passe nécessairement par un maximum.

On constate qu'avec l'expression fournie, on a bien $b(t = 0) = 0$ et $b(t \rightarrow \infty) = 0$.



Si *b* passe par un maximum à l'instant t_1 alors : $\left(\frac{db}{dt}\right)_{t=t_1} = 0$

$$\text{Or } \frac{db}{dt} = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [-k_1 e^{-k_1 t} + k_2 e^{-k_2 t}]$$

On obtient donc :

$$\left(\frac{db}{dt}\right)_{t=t_1} = \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [-k_1 e^{-k_1 t_1} + k_2 e^{-k_2 t_1}] = 0$$

$$\Leftrightarrow (k_2 e^{-k_2 t_1} = k_1 e^{-k_1 t_1}) \Leftrightarrow \left(\frac{k_2}{k_1} = \frac{e^{-k_1 t_1}}{e^{-k_2 t_1}} = e^{(k_2 - k_1)t_1}\right)$$

$$t_1 = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right)$$

Résumons : $b_0 = b_\infty = 0$. Il existe un temps t_1 pour lequel $b(t)$ passe par un maximum ;

$\frac{db}{dt} = k_1 a - k_2 b$ donc $\left(\frac{db}{dt}\right)_{t=0} = k_1 a_0$: la pente à l'origine est positive.

On peut alors tracer l'allure de $b(t)$.

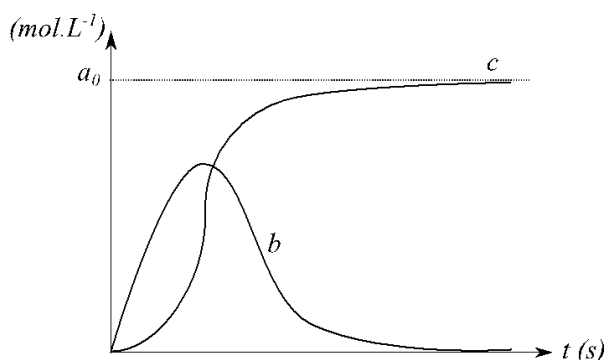


Figure 3

4. D'après le tableau d'avancement et la conservation de la quantité de matière, on a :

$$a_0 = a + b + c$$

D'où :

$$c = a_0 - a_0 e^{k_1 t} - \frac{k_1 a_0}{k_2 - k_1} [e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}]$$

$$c = a_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$$

$$\frac{dc}{dt} = k_2 b \text{ donc } \frac{dc}{dt}(t=0) = 0 : \text{ la tangente à l'origine est horizontale.}$$

De plus, à l'instant t_1 , $\left(\frac{db}{dt}\right)_{t=t_1} = 0$ donc $\left(\frac{d^2c}{dt^2}\right)_{t=t_1} = k_2 \left(\frac{db}{dt}\right)_{t=t_1} = 0 :$

lorsque $b(t)$ passe par un maximum, $c(t)$ admet un point d'inflexion. L'allure de $c(t)$ est reportée sur la figure précédente.

5. Application : BH_4^- joue le rôle de A , X celui de B et BO_2^- ou H_2 celui de C . H_2O joue le rôle de solvant, il intervient dans la constante de vitesse.

a) D'après la question 3, on a :

$$t_1 = \frac{1}{1,92 - 0,02} \ln \left(\frac{1,92}{0,02} \right) = 2,4 \text{ min}$$

b) $[\text{BH}_4^-]_0 = 1,50 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

BH_4^- joue le rôle de A donc on utilise $a = a_0 e^{-k_1 t}$.

BO_2^- ou H_2 celui de C donc on utilise $c = a_0 \left(1 + \frac{k_1 e^{-k_2 t} - k_2 e^{-k_1 t}}{k_2 - k_1} \right)$.



$$[\text{BH}_4^-](t_1) = [\text{BH}_4^-]_0 e^{-k_1 t_1}$$

$$[\text{BH}_4^-](t_1) = 1,50 \cdot 10^{-3} e^{-0,2 \times 2,4} = 1,43 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\begin{aligned} [\text{X}](t_1) &= \frac{0,02 \times 1,50 \cdot 10^{-3}}{1,92 - 0,02} [e^{-0,02 \times 2,4} - e^{-1,92 \times 2,4}] \\ &= 1,49 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} [\text{BO}_2^-](t_1) &= 1,50 \cdot 10^{-3} \left(1 + \frac{0,02 e^{-1,92 \times 2,4} - 1,92 e^{-0,02 \times 2,4}}{1,92 - 0,02} \right) \\ &= 5,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \end{aligned}$$

Autre méthode : $[X](t_1)$ peut être obtenu en utilisant la conservation de la matière :

$$[\text{BH}_4^-] = [\text{BH}_4^-] + [\text{X}] + [\text{BO}_2^-]$$

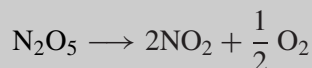
$$[\text{X}] = [\text{BH}_4^-] - [\text{BH}_4^-] - [\text{BO}_2^-]$$

$$[\text{X}] = 1,50 \cdot 10^{-3} - 1,43 \cdot 10^{-3} - 5,54 \cdot 10^{-5} = 1,46 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

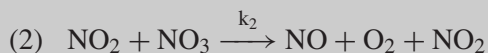
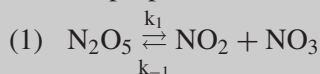
Notion de mécanisme

Exercice 21.1. Décomposition du pentaoxyde de diazote. D'après Concours B ENSA 2007*

La décomposition du pentaoxyde de diazote, réalisée en phase gazeuse dans un récipient de volume constant, conduit au dioxyde d'azote et au dioxygène suivant une réaction totale :



1. Pourquoi ne peut-on pas considérer cette réaction comme élémentaire ?
De ce fait on propose le mécanisme suivant :



2. Ce mécanisme est-il par stade ou en chaîne ?

3. On suppose que l'étape (2) est l'étape cinétiquement déterminante et que l'équilibre (1) est établi rapidement. Montrer que le mécanisme est compatible avec l'ordre expérimental déterminé dans l'exercice 19.2 et exprimer la constante k en fonction des constantes k_i des réactions élémentaires.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la reconnaissance d'un mécanisme en chaîne ou par stade ;
- l'utilisation de l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante.

Point méthode :

Si les intermédiaires réactionnels sont formés dans une étape (acte élémentaire) puis consommés dans une autre étape sans être régénéré alors nous avons un mécanisme par stades.

Si un des intermédiaires réactionnels formé est consommé au cours d'une étape puis régénéré dans une des étapes suivantes alors nous avons une boucle de propagation et donc un mécanisme en chaîne.



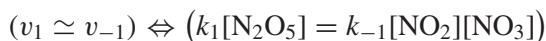
1. Les coefficients stœchiométriques d'une réaction élémentaire sont entiers ce qui n'est pas le cas dans cette équation-bilan.

Un acte élémentaire décrit en effet la réaction chimique au niveau moléculaire. Il est donc absurde de parler de demi molécule !



2. Ce mécanisme est par stade : les intermédiaires réactionnels NO_3 et NO (espèces n'intervenant pas dans l'équation-bilan) sont formés par un acte élémentaire puis consommés par le suivant.

3. D'après l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, l'étape (2) impose la vitesse de réaction : $v = v_2 = k_2[\text{NO}_2][\text{NO}_3]$
De plus l'étape (1) est un pré-équilibre rapide d'où :



$$[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = \frac{k_1}{k_{-1}}[\text{N}_2\text{O}_5]$$

La vitesse de réaction s'écrit donc $v = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{N}_2\text{O}_5] = -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$.

Par conséquent le mécanisme proposé est bien cohérent avec l'expérience : la réaction est bien d'ordre 1 par rapport à N_2O_5 et par identification :

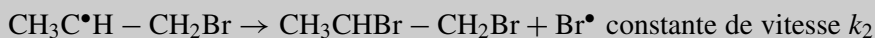
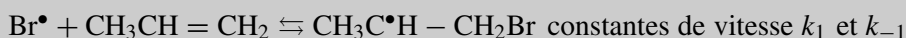
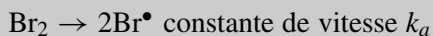
$$k = \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}$$

Exercice 21.2. Bromation radicalaire des alcènes d'après CAPES 2008*

Sous irradiation UV , en solvant apolaire, il est possible d'envisager un mécanisme radicalaire. On étudie la réaction du dibrome sur le propène :



Le mécanisme proposé est le suivant :



1. Quel est le rôle de l'irradiation UV ?
2. Le mécanisme est-il en chaîne ou par stade ? S'il est en chaîne, nommer les différentes phases.
3. Pourquoi la présence d'une molécule M dans la dernière étape est-elle en réalité nécessaire ?
4. Déterminer d'après le mécanisme proposé la vitesse de formation du dérivé halogéné en fonction des concentrations des réactifs et des différentes constantes de vitesse. On supposera que l'approximation de l'état quasi-stationnaire est applicable à tous les intermédiaires réactionnels. Quel ordre global peut-on prévoir pour la cinétique de cette réaction ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivant :

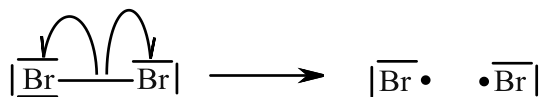
- la reconnaissance d'un mécanisme en chaîne ou par stade ;
- l'expression d'une loi de vitesse à partir d'un mécanisme réactionnel ;
- l'application de l'Approximation de l'État Quasi Stationnaire A.E.Q.S.

Point méthode 1 : Revoir le point méthode de l'exercice 21.1.



1. L'irradiation UV permet de fournir de l'énergie pour rompre la liaison $Br - Br$.

La rupture de liaison est homolytique, chaque atome de brome récupère un électron :



2. Le mécanisme est en chaîne. Étape 1 : initiation, étapes 2 et 3 : propagation et étape 4 : terminaison. Br^\bullet est le radical porteur de chaîne.

Dans le milieu réactionnel, un radical Br^\bullet est consommé par l'étape 2, un autre radical Br^\bullet et produit par l'étape 3 : ce nouveau radical peut être utilisé pour réagir avec une molécule de propène (étape 2). Ainsi, pour réaliser à nouveau cette étape 2, il est inutile de faire appel à l'étape d'initiation pour reformer un radical Br^\bullet . Ceci est caractéristique des mécanismes en chaîne.



3. Une molécule M est indispensable pour absorber l'énergie excédentaire lors d'une recombinaison de radicaux. En son absence, la liaison $Br - Br$ se romprait.

4. La vitesse de formation du dérivé halogéné s'écrit d'après le mécanisme :

$$v_f(\text{CH}_3\text{CHBr} - \text{CH}_2\text{Br}) = v_2 = k_2[\text{CH}_3 - \text{C}^\bullet\text{H} - \text{CH}_2\text{Br}] \quad (1)$$

Point méthode 2 : appliquer l'A.E.Q.S. aux intermédiaires réactionnels permet de trouver l'expression de leurs concentrations en fonction de celles des espèces intervenant dans l'équation-bilan et d'obtenir ainsi une expression de la vitesse comparable aux données expérimentales.

Point méthode 3 : sommer membre à membre les A.E.Q.S. permet souvent de trouver une équation plus simple.



Appliquons les A.E.Q.S. :

$$v_f(\text{Br}^\bullet) = 2v_a - v_1 + v_{-1} + v_2 - 2v_b = 0$$

$$v_f(\text{CH}_3 - \text{C}^\bullet\text{H} - \text{CH}_2\text{Br}) = v_1 - v_{-1} - v_2 = 0$$

Sommons membre à membre :

$$2v_a - 2v_b = 0$$

Appliquons la règle de Van't Hoff pour les deux équations les plus simples :

$$(v_1 = v_{-1} + v_2)$$

$$\Leftrightarrow (k_1[\text{Br}^\bullet][\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2] = (k_{-1} + k_2[\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}]) \quad (2)$$

$$(v_a = v_b) \Leftrightarrow (k_a[\text{Br}_2] = k_b[\text{Br}^\bullet]^2) \quad (3)$$

$$(3) \Leftrightarrow ([\text{Br}^\bullet] = \sqrt{\frac{k_a[\text{Br}_2]}{k_b}})$$

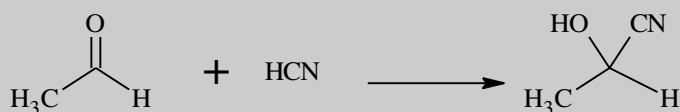
$$(2) \Leftrightarrow \left([\text{CH}_3\text{C}^\bullet\text{H}-\text{CH}_2\text{Br}] = \frac{k_1[\text{Br}^\bullet][\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2]}{k_{-1} + k_2} \right. \\ \left. = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2]}{k_{-1} + k_2} \sqrt{\frac{k_a[\text{Br}^\bullet]}{k_b}} \right)$$

$$(1) \Leftrightarrow \left(v_f(\text{CH}_3\text{CHBr}-\text{CH}_2\text{Br}) = \frac{k_1 k_2}{k_{-1} + k_2} \sqrt{\frac{k_a}{k_b}} [\text{CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2][\text{Br}_2]^{1/2} \right)$$

D'après le mécanisme, l'ordre global est de 3/2.

Exercice 21.3. Trouver le bon mécanisme. D'après Centrale 2008**

On s'intéresse à la formation de cyanhydrine selon la réaction :



que l'on notera $\text{Cet} + \text{HCN} \rightarrow \text{Cya}$.

La cinétique de cette réaction a été étudiée en mesurant le temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$. Pour cela, on se place en milieu tamponné à $\text{pH} = 4,2$ et on note C_0 la concentration initiale de HCN et C'_0 celle de Cet. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Expérience n°	1	2	3	4
$C_0(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,10	0,05	0,10	0,10
$C'_0(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0,10	0,05	0,05	0,001
$\tau_{1/2}(\text{s})$	1900	3800	1320	1320

On notera la vitesse de la réaction sous la forme $v = k_{\text{app}}[\text{HCN}]^\alpha[\text{Cet}]^\beta$.

1. Dans le cas général d'une réaction $R \rightarrow P$, donner l'expression du temps de demi-réaction pour une réaction d'ordre 1 et pour une réaction d'ordre 2.

2. Trouver l'ordre global de la réaction et l'ordre partiel par rapport à chaque réactif. Trouver de deux façons la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} . En 1903, le chimiste Arthur Lapworth a proposé trois mécanismes :

Mécanisme A :

$Cet + H^+ \rightleftharpoons [CetH^+]$ équilibre instantané de constante K

$[CetH^+] + CN^- \rightarrow$ Cyan constante de vitesse k_A

Mécanisme B :

$Cet + CN^- \rightarrow [CetCN^-]$ constante de vitesse k_B

$[CetCN^-] + H^+ \rightleftharpoons$ Cyan équilibre instantané de constante K'

Mécanisme C :

$Cet + HCN \rightarrow$ Cyan constante de vitesse k_C

3. Pour chacun des mécanismes, donner deux expressions de la vitesse de réaction :

- l'une en fonction des constantes de vitesse, des constantes d'équilibre et des concentrations en cétone, en ion H^+ , en CN^- ;
- l'autre en fonction des constantes de vitesse, des constantes d'équilibre et des concentrations en cétone, en HCN.

On fera apparaître K_a , la constante d'acidité du couple HCN/CN^- .

4. Les résultats expérimentaux concernant les ordres partiels permettent-ils d'éliminer un mécanisme ? Pour les mécanismes encore valides, exprimer la constante de vitesse expérimentale k_{app} en fonction des constantes K , K' , k_A , k_B , k_C , et K_a .

5. Il a été prouvé expérimentalement que la constante de vitesse apparente k_{app} varie avec le pH :

pH	4,2	4,3	4,5	4,8
$k_{app}(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$		$6,70 \cdot 10^{-2}$	$1,09 \cdot 10^{-2}$	$2,07 \cdot 10^{-2}$

Montrer qu'alors, un seul mécanisme peut être retenu.

Donner par le tracé d'une droite adaptée l'expression de k_{app} en fonction du pH.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'analyse de résultats expérimentaux pour déterminer des ordres et la constante de vitesse ;
- la détermination de la vitesse d'une réaction à partir d'un mécanisme ;
- l'étude de l'expression d'une constante de vitesse.



1. Pour une réaction d'ordre 1 : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$, le temps de demi-réaction ne dépend pas de la concentration initiale.

Pour une réaction d'ordre 2, $\tau_{1/2} = \frac{1}{kC_0}$ où C_0 est la concentration initiale en réactif.

Ces expressions se retrouvent facilement. Pour un ordre 1 : $-\frac{dC}{dt} = kC$ donc $\frac{dC}{C} = -k dt$; $\int_{C_0}^{C_0/2} \frac{dC}{C} = -k \int_0^{\tau_{1/2}} dt$; $\ln \frac{1}{2} = -k\tau_{1/2}$.

Pour un ordre 2 : $-\frac{dC}{dt} = kC^2$ donc $-\frac{dC}{C^2} = k dt$; $\int_{C_0}^{C_0/2} -\frac{dC}{C^2} = -k \int_0^{\tau_{1/2}} dt$; $\frac{1}{C_0} = k\tau_{1/2}$.



2. Pour les expériences 1 et 2, les réactifs sont introduits en proportions stœchiométriques. À l'instant initial, $[\text{HCN}]_0 = [\text{Cet}]_0$ et à un instant quelconque : $[\text{HCN}] = [\text{Cet}]$. La vitesse de réaction s'écrit alors :

$$v = k_{\text{app}}[\text{HCN}^+]^{\alpha+\beta}$$

L'ordre global de la réaction peut être déterminé.

Lorsque $C_0 = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 1900 \text{ s}$.

Lorsque $C_0 = 0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\tau_{1/2} = 3800 \text{ s}$.

Le temps de demi-réaction dépend de la concentration initiale, donc l'ordre global n'est pas égal à 1. Regardons si ces valeurs correspondent avec un ordre 2 en calculant $\tau_{1/2}C_0$.

On utilise la question précédente qui propose un rappel sur les ordres 1 et 2. Comme ce n'est pas l'ordre 1, on propose l'ordre 2 et on vérifie cette hypothèse.



Pour l'expérience 1 : $\tau_{1/2}C_0 = 190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}$

Pour l'expérience 2 : $\tau_{1/2}C_0 = 190 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}$

On obtient bien la même valeur donc on peut affirmer que $\alpha + \beta = 2$.

De plus, $k_{\text{app},1} = \frac{1}{\tau_{1/2}C_0} = 5,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$.

Les expériences 3 et 4 utilisent la méthode de dégénérescence de l'ordre. Comme $C_0 \gg C'_0$, à chaque instant $[\text{HCN}] \approx C_0$. La vitesse s'écrit donc :

$$v = k_{\text{app}}C_0^\alpha[\text{Cet}]^\beta = k'_{\text{app}}[\text{Cet}]^\beta$$

Ces expériences permettent de déterminer β .

Le temps de demi-réaction est le même pour les deux expériences, il ne dépend pas de la concentration initiale donc $\beta = 1$. On en déduit que l'ordre partiel par rapport à HCN vaut 1.

Calculons d'une seconde façon k_{app} : $k_{\text{app},2}C_0 = \frac{\ln 2}{\tau_{1/2}}$ donc

$$k_{\text{app},2} = \frac{\ln 2}{C_0\tau_{1/2}} = \frac{\ln 2}{0,1 \times 1320} = 5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}.$$

La constante de vitesse s'obtient en faisant la moyenne des deux valeurs obtenues :

$$k_{\text{app}} = 5,26 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$

Cette valeur est obtenue en prenant les valeurs exactes de $k_{\text{app},1}$ et $k_{\text{app},2}$.



3. En utilisant la définition de la vitesse de réaction, on peut écrire :

$$v = \frac{d[\text{Cyan}]}{dt} = -\frac{d[\text{Cet}]}{dt} = -\frac{d[\text{HCN}]}{dt}$$

On doit tout d'abord définir la vitesse que l'on recherche à partir du bilan de la réaction. Puis, le mécanisme permet d'exprimer des vitesses de formation ou de disparition d'espèces.

D'après l'équation-bilan $\text{Cet} + \text{HCN} \rightarrow \text{Cyan}$, on constate que la vitesse de réaction est égale à la vitesse de formation de la cyanhydrine.

L'expression finale de la vitesse de réaction ne doit pas faire intervenir des intermédiaires réactionnels, ici $[\text{CetH}^+]$ et $[\text{CetN}^-]$.



Mécanisme A : $v_A = \frac{d[\text{Cyan}]}{dt} = k_A[\text{CetH}^+][\text{CN}^-]$

Exprimons la constante K : $K = \frac{[\text{CetH}^+]}{[\text{Cet}][\text{H}^+]}$.

On en déduit $[\text{CetH}^+] = K[\text{Cet}][\text{H}^+]$

$$v_A = k_A K [\text{Cet}][\text{H}^+][\text{CN}^-]$$

Exprimons la constante d'acidité K_a : $K_a = \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCN}]}$.

On en déduit $[\text{CN}^-] = \frac{K_a[\text{HCN}]}{[\text{H}^+]}$.

Ainsi : $v_A = k_A K [\text{Cet}][\text{H}^+] \times \frac{K_a[\text{HCN}]}{[\text{H}^+]} = k_A K K_a [\text{Cet}][\text{HCN}]$

Les deux expressions demandées sont donc :

$$v_A = k_A K [\text{Cet}][\text{H}^+][\text{CN}^-] = k_A K K_a [\text{Cet}][\text{HCN}]$$

Mécanisme B : $v_B = -\frac{d[\text{Cet}]}{dt} = k_B[\text{Cet}][\text{CN}^-]$

On peut également utiliser l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante et affirmer que la vitesse de formation de la cynahydrine (intervenant dans l'équilibre instantané) est imposée par la réaction précédente, plus lente.



$$v_B = k_B[\text{Cet}] \times \frac{K_a[\text{HCN}]}{[\text{H}^+]} = \frac{k_B K_a}{[\text{H}^+]} [\text{Cet}][\text{HCN}]$$

Les deux expressions sont :

$$v_B = k_B[\text{Cet}][\text{CN}^-] = \frac{k_B K_a}{[\text{H}^+]} [\text{Cet}][\text{HCN}]$$

Mécanisme C :

$$v_C = -\frac{d[\text{Cet}]}{dt} = k_C[\text{Cet}][\text{HCN}] = k_C[\text{Cet}] \times \frac{[\text{CN}^-][\text{H}^+]}{K_a}$$

$$v_C = k_C[\text{Cet}][\text{HCN}] = \frac{k_C}{K_a} [\text{Cet}][\text{CN}^-][\text{H}^+]$$

4. Les ordres partiels trouvés expérimentalement $\alpha = \beta = 1$ sont en accord avec chaque loi de vitesse ! En effet :

$$v_A = k_A K K_a [\text{Cet}][\text{HCN}] = k_{\text{app},A} [\text{Cet}][\text{HCN}] \text{ avec } k_{\text{app},A} = k_A K K_a$$

$$v_B = \frac{k_B K_a}{[\text{H}^+]} [\text{Cet}][\text{HCN}] = k_{\text{app},B} [\text{Cet}][\text{HCN}] \text{ avec } k_{\text{app},B} = \frac{k_B K_a}{[\text{H}^+]}$$

$k_{\text{app},B}$ est bien une constante car on est en milieu tamponné donc $[\text{H}^+]$ est une constante.



$$v_C = k_C[\text{Cet}][\text{HCN}] = k_{\text{app},C} [\text{Cet}][\text{HCN}] \text{ avec } k_{\text{app},C} = k_C.$$

On ne peut donc pas valider un mécanisme unique.

5. Le tableau montre que k_{app} dépend du pH donc on peut éliminer les mécanismes **A** et **C**.

Pour valider définitivement le mécanisme **B**, montrons que

$$k_{\text{app}} = \frac{k_B K_a}{[\text{H}^+]}$$

Faisons apparaître le pH :

$$\log(k_{\text{app}}) = \log(k_B K_a) - \log([\text{H}^+])$$

$$\log(k_{\text{app}}) = \log(k_B K_a) + \text{pH}$$

En traçant $\log(k_{\text{app}})$ en fonction de pH, nous devons obtenir une droite de pente égale à 1.

Effectuons une régression linéaire de $\log(k_{\text{app}})$ en fonction de pH :

Le coefficient de corrélation obtenue vaut 0,999 ; la pente vaut 0,992.

Dans le tableau de valeurs, on rajoute la valeur calculée pour $\text{pH} = 4,2$.



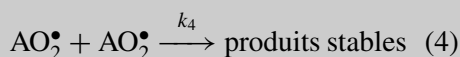
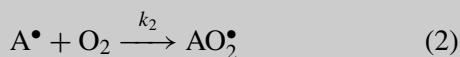
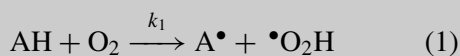
La courbe obtenue est bien une droite de pente égale à 1.

Voilà qui valide le mécanisme **B**.

Exercice 21.4. Mécanisme d'oxydation du β -carotène. D'après ENSTIM 2010**

L'une des propriétés du β -carotène est son pouvoir anti-oxydant. Il est capable de consommer le dioxygène et de prévenir la formation de radicaux libres. L'accumulation des radicaux libres dans le corps est connue pour être une source du vieillissement et peut contribuer à la formation de cancer. Plusieurs études se sont intéressées à la cinétique d'oxydation du β -carotène par le dioxygène.

L'un des mécanismes proposés est le suivant, AH représente le β -carotène :

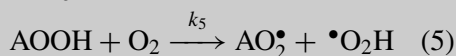


Le radical $\bullet\text{O}_2\text{H}$ formé dans (1) se détruit sans participer à la suite du mécanisme.

1. De quel type de mécanisme s'agit-il ? Nommer les différentes phases du mécanisme.
2. Comment obtient-on le bilan de la réaction ? Écrire l'équation de la réaction correspondante.
3. On considère que la vitesse de la réaction est la vitesse de formation de AOOH. Donner une première expression de la vitesse de la réaction dans laquelle peuvent apparaître des concentrations d'espèces radicalaires.
4. En quoi consiste l'approximation des états quasi-stationnaires ? En l'appliquant aux intermédiaires radicalaires A^\bullet et AO_2^\bullet , déterminer l'expression de la vitesse de la réaction en fonction des constantes de vitesse et des concentrations de AH et de O_2 .
5. La vitesse déterminée admet-elle un ordre ? Si oui, lequel. Préciser, s'il y a lieu, l'ordre partiel par rapport à chacun des réactifs.
6. La constante de vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des constantes des actes élémentaires. Donner l'expression de k , constante de vitesse de la réaction globale, en fonction de k_1 , k_2 , k_3 et k_4 .
7. En supposant que chaque constante de vitesse suit une loi d'Arrhénius, déterminer le facteur pré-exponentiel et l'énergie d'activation molaire de la réaction globale à partir des données du tableau suivant :

	Facteur pré-exponentiel ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$)	Énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)
k_1	$8 \cdot 10^{13}$	$2,0 \cdot 10^5$
k_2	$5 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^4$
k_3	$7 \cdot 10^5$	$3,0 \cdot 10^4$
k_4	20	$2,0 \cdot 10^4$

8. Le modèle précédent ne rend pas correctement compte du fait que la réaction est autocatalysée. Il faut ajouter une réaction :



Si l'on suppose que la vitesse globale de la réaction peut s'exprimer comme la vitesse de l'acte élémentaire (3), montrer que l'expression de la vitesse devient :

$$v = k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2] + k_1[\text{AH}][\text{O}_2]}{2k_4}}$$

9. Est-ce que la loi de vitesse obtenue admet un ordre ? Un ordre initial (en supposant qu'à l'état initial, seuls les réactifs ont été introduits) ? Justifier le fait que la réaction soit autocatalysée.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

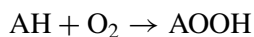
- l'étude d'une cinétique avec des radicaux libres ;
- l'utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire A.E.Q.S. ;
- la détermination du facteur pré-exponentiel et de l'énergie d'activation d'une réaction ;
- la notion de réaction autocatalysée.

Revoir le point méthode de l'exercice 21.1.



1. D'après le mécanisme proposé, on constate que le radical A^\bullet est consommé lors de l'étape (2) puis régénéré dans (3). La séquence (2)+(3) constitue la boucle de propagation, nous avons un mécanisme en chaîne. L'étape (1) est l'initiation (ou amorçage, il s'agit de l'apparition des premiers intermédiaires réactionnels) et l'étape (4) est la terminaison (ou rupture de la chaîne, c'est la disparition des intermédiaires réactionnels).

2. En sommant les étapes de la boucle de propagation (2)+(3), nous obtenons le bilan principal de la réaction :



3. Par définition de la vitesse de formation : $v = \frac{d[\text{AOOH}]}{dt}$.

D'après le mécanisme proposé et en appliquant la règle de Van't Hoff pour les actes élémentaires, nous trouvons :

$$v = v_3 = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^{\bullet}]$$

4. D'après l'approximation des états quasi-stationnaires (A.E.Q.S.) ou principe de Bodenstein, on considère qu'un intermédiaire réactionnel *IR* se forme difficilement et est consommé rapidement, il ne peut donc pas s'accumuler : sa concentration est constante (ou stationnaire) et très faible ; d'où :

$$([\text{IR}] \simeq \text{cste}) \Leftrightarrow \left(\frac{d[\text{IR}]}{dt} \simeq 0 \right)$$

Revoir les points méthodes 2 et 3 de l'exercice 21.2.



Lors de l'utilisation de l'A.E.Q.S., il faut faire attention aux coefficients stœchiométriques de l'intermédiaire réactionnel considéré dans les différents actes élémentaires.



On applique l'A.E.Q.S aux radicaux A^{\bullet} et AO_2^{\bullet} :

$$\left(\frac{d[\text{A}^{\bullet}]}{dt} \simeq 0 = v_1 - v_2 + v_3 \right) \Leftrightarrow (v_1 = v_2 - v_3)$$

$$\left(\frac{d[\text{AO}_2^{\bullet}]}{dt} \simeq 0 = v_2 - v_3 - 2v_4 \right) \Leftrightarrow (v_2 - v_3 = 2v_4)$$

En sommant membre à membre les A.E.Q.S., on trouve que :

$$(v_1 = 2v_4) \Leftrightarrow (k_1[\text{AH}][\text{O}_2] = 2k_4[\text{AO}_2^{\bullet}]^2)$$

$$\Leftrightarrow \left([\text{AO}_2^{\bullet}] = \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}[\text{AH}][\text{O}_2]} \right)$$

En remplaçant dans la loi de vitesse obtenue à la question (2), il vient :

$$v = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^{\bullet}] = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{AH}]^{3/2} [\text{O}_2]^{1/2}$$

5. La vitesse admet un ordre global de 2 et a pour ordres partiels $\frac{3}{2}$ par rapport à AH et $\frac{1}{2}$ par rapport à O_2 .

6. On peut donc écrire la vitesse de la réaction sous la forme :

$$v = k[\text{AH}]^{3/2}[\text{O}_2]^{1/2}$$

En identifiant :

$$k = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}$$

7. D'après la loi d'Arrhénius :

$$\left(k_i = A_i e^{-\frac{E_{a,i}}{RT}}\right) \Leftrightarrow \left(\ln(k_i) = \ln(A_i) - \frac{E_{a,i}}{RT}\right)$$

Ainsi :

$$\ln(k) = \ln\left(k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}}\right) = \ln(k_3) + \frac{1}{2} \ln(k_1) - \frac{1}{2} \ln(k_4) - \frac{1}{2} \ln(2)$$

$$\ln(k) = \ln(A_3) - \frac{E_{a,3}}{RT} + \frac{1}{2} \left(\ln(A_1) - \frac{E_{a,1}}{RT}\right) - \frac{1}{2} \left(\ln(A_4) - \frac{E_{a,4}}{RT}\right) - \frac{1}{2} \ln(2)$$

$$\ln(k) = \ln(A) - \frac{E_a}{RT}$$

$$\ln(k) = \ln(A_3) + \frac{1}{2} \ln(A_1) - \frac{1}{2} \ln(A_4) - \frac{1}{2} \ln(2) - \frac{1}{RT} \left(E_{a,3} + \frac{E_{a,1}}{2} - \frac{E_{a,4}}{2}\right)$$

On peut aussi exprimer en fonction des constantes de vitesse k_i sans passer par le logarithme népérien :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} = A_3 e^{-\frac{E_{a,3}}{RT}} \sqrt{\frac{A_1 e^{-\frac{E_{a,1}}{RT}}}{2A_4 e^{-\frac{E_{a,4}}{RT}}}} = A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}} e^{-\frac{1}{RT} \left(E_{a,3} + \frac{E_{a,1}}{2} - \frac{E_{a,4}}{2}\right)}$$



Par identification on obtient :

$$A = A_3 \sqrt{\frac{A_1}{2A_4}} = 7 \cdot 10^5 \sqrt{\frac{8 \cdot 10^{13}}{2 \times 20}} \simeq 1 \cdot 10^{12} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$$



Attention : à ne pas oublier l'unité de A qui est la même que celle de k , ici en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ puisque l'ordre global est de 2.

Le facteur pré-exponentiel représente la probabilité de rencontre des molécules pour qu'ensuite ait lieu la réaction. Une mole contient $6,02 \cdot 10^{23}$ molécules donc il est logique de trouver une valeur élevée du facteur pré-exponentiel.



$$\begin{aligned} E_a &= E_{a,3} + \frac{E_{a,1}}{2} - \frac{E_{a,4}}{2} = 3 \cdot 10^4 + \frac{2 \cdot 10^5}{2} - \frac{2 \cdot 10^4}{2} \\ &= 1,2 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

$E_a = 120 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: au cours de la réaction étudiée, des liaisons sont rompues et cela nécessite quelques centaines de $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$: l'ordre de grandeur de l'énergie d'activation est correct.



8. La vitesse de réaction s'écrit comme précédemment :

$$v = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^\bullet]$$

Trouvons l'expression de $[\text{AO}_2^\bullet]$ en appliquant l'A.E.Q.S. aux radicaux A^\bullet et AO_2^\bullet :

$$\left(\frac{d[\text{A}^\bullet]}{dt} \simeq 0 = v_1 - v_2 + v_3 \right) \Leftrightarrow (v_1 = v_2 - v_3) \text{ (inchangé)}$$

$$\left(\frac{d[\text{AO}_2^\bullet]}{dt} \simeq 0 = v_2 - v_3 - 2v_4 + v_5 \right) \Leftrightarrow (v_2 - v_3 = 2v_4 + v_5)$$

On a donc :

$$(v_1 = 2v_4 + v_5) \Leftrightarrow (k_1[\text{AH}][\text{O}_2] = 2k_4[\text{AO}_2^\bullet]^2 + k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2])$$

$$\Leftrightarrow \left([\text{AO}_2^\bullet] = \sqrt{\frac{k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2] + k_1[\text{AH}][\text{O}_2]}{2k_4}} \right)$$

En remplaçant dans la loi de vitesse obtenue à la question (2), il vient :

$$v = k_3[\text{AH}][\text{AO}_2^\bullet] = k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{k_5[\text{AOOH}][\text{O}_2] + k_1[\text{AH}][\text{O}_2]}{2k_4}}$$

9. La loi de vitesse n'admet pas d'ordre courant.

À l'état initial, seuls les réactifs ont été introduits donc $[\text{AOOH}] = 0$.

$$v_0 = k_3[\text{AH}] \sqrt{\frac{k_1[\text{AH}][\text{O}_2]}{2k_4}} = k_3 \sqrt{\frac{k_1}{2k_4}} [\text{AH}]^{3/2} [\text{O}_2]^{1/2}$$

La loi de vitesse admet donc un ordre initial de 2.

AOOH est un des produits de la réaction, au cours du temps sa concentration augmente donc, d'après la loi de vitesse établie à la question précédente, la vitesse augmente de plus en plus : la réaction est donc autocatalysée.

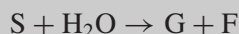
Si dans la loi de vitesse la concentration d'un des produits se trouve au dénominateur, on parle de réaction inhibée.

Catalyse

Exercice 22.1. Hydrolyse du saccharose (catalyse acido-basique). D'après G2E 2005*

Détermination des ordres partiels :

L'étude porte sur la réaction dite d'inversion du saccharose dans une solution tampon à $\text{pH} = 5$. L'équation de la réaction est :



S étant le saccharose, G le glucose et F le fructose. Cette réaction nécessite un catalyseur, soit une enzyme invertase, soit des ions hydronium H_3O^+ .

On mesure par polarimétrie la concentration du saccharose en fonction du temps. On obtient les résultats suivants :

t (min)	0	100	250	500	750	1000
$[S]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,400	0,345	0,280	0,195	0,140	0,100

1. En expliquant la démarche choisie et en effectuant une régression linéaire, montrer que la réaction est d'ordre un par rapport à S.
2. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k_{app} en précisant son unité.
3. Définir et déterminer la valeur du temps de demi-réaction $\tau_{1/2}$.

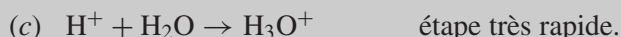
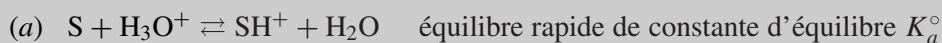
Cette réaction est maintenant réalisée avec une solution tampon à $\text{pH} = 3,8$ et on mesure à nouveau l'évolution de la concentration du saccharose en fonction du temps. Les résultats suivants sont obtenus :

t (min)	0	31	62	94
$[S]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	0,380	0,188	0,094	0,047

4. Déterminer la valeur de la constante de vitesse apparente k'_{app} pour ces nouvelles conditions expérimentales.
5. Déterminer l'ordre partiel de la réaction d'hydrolyse du saccharose par rapport aux ions oxonium H_3O^+ . En déduire la valeur de la constante de vitesse k de cette réaction et préciser son unité.

Mécanisme réactionnel de l'hydrolyse du saccharose :

Le mécanisme réactionnel suivant est proposé pour la réaction d'hydrolyse du saccharose :



6. Définir un acte élémentaire ou une réaction simple.

7. Rappeler la règle de Van't Hoff pour un acte élémentaire.

8. Peut-on appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires à l'espèce très réactive SH^+ ? Justifier la réponse.

9. Donner l'expression de la constante de vitesse k de la réaction d'hydrolyse en fonction de la constante d'équilibre K_a° et de k_b .

Cet exercice permet d'aborder l'étude d'une catalyse acide par :

- l'étude de l'ordre de la réaction ;
- la détermination de constante de vitesse ;
- l'analyse d'un mécanisme réactionnel.



1. Pour montrer que la réaction est d'ordre 1 par rapport à S , on fait l'hypothèse que la loi de vitesse suit une cinétique d'ordre 1 par rapport à S puis on détermine l'expression de la concentration en S en fonction du temps que l'on linéarise. En effectuant une régression linéaire, la valeur du coefficient de corrélation permet de valider notre modèle.

Ici on a donc :

$$\left(v = -\frac{d[S]}{dt} = k_{\text{app}}[S] \right) \Leftrightarrow \left(\frac{d[S]}{[S]} = -k_{\text{app}} dt \right)$$

En intégrant entre $([S]_0, t = 0)$ et $([S], t)$ il vient :

$$[S] = [S]_0 e^{-k_{\text{app}} t}$$

La linéarisation nous donne : $\ln([S]) = \ln([S]_0) - k_{\text{app}} t$

En traçant $\ln([S]) = f(t) = b + a \times t$ et en faisant une régression linéaire on trouve $a = -1,39 \cdot 10^{-3}$, $b = -9,25 \cdot 10^{-1}$ et un coefficient de corrélation de 0,99986 (proche de 1). Par conséquent le modèle de loi de vitesse est validé et la cinétique est bien d'ordre 1 par rapport à S .

2. D'après la question précédente :

$$k_{\text{app}} = -a = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

3. Le temps de demi-réaction représente le temps pour lequel la moitié du réactif limitant a été consommé.

$$\text{D'après la loi de vitesse pour } t = \tau_{1/2}, [S] = \frac{[S]_0}{2} \Leftrightarrow \tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{\text{app}}}$$

$$\tau_{1/2} = \frac{\ln(2)}{13,9 \cdot 10^{-3}} = 4,97 \cdot 10^2 \text{ min}$$

4. Avec le même raisonnement et la même démarche qu'aux questions 1 et 2 on obtient (coefficient de corrélation = 0,99994) :

$$k'_{\text{app}} = 2,22 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

5. En appelant q l'ordre de la réaction par rapport aux ions H_3O^+ , les constantes de vitesse apparentes s'écrivent :

$$k_{\text{app}} = k[\text{H}_3\text{O}^+]^q \text{ et } k'_{\text{app}} = k[\text{H}_3\text{O}^+]'^q$$

Ce sont bien des constantes puisque dans chaque expérience le pH est fixé.



En faisant le rapport des deux expressions on a :

$$\left(\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}} = \left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]'} \right)^q \right) \Leftrightarrow \left(q = \frac{\ln\left(\frac{k_{\text{app}}}{k'_{\text{app}}}\right)}{\ln\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+]'}\right)} \right)$$

$$q = \frac{\ln\left(\frac{1,39 \cdot 10^{-3}}{2,22 \cdot 10^{-2}}\right)}{\ln\left(\frac{10^{-5}}{10^{-3,8}}\right)} = 1$$

La réaction est donc d'ordre 1 par rapport aux ions oxonium H_3O^+ . De plus,

$$(k_{\text{app}} = k[\text{H}_3\text{O}^+]) \Leftrightarrow \left(k = \frac{k_{\text{app}}}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$$

$$k = \frac{1,39 \cdot 10^{-2}}{10^{-5}} = 139 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

Nous pouvons utiliser k'_{app} pour trouver une autre valeur de k :

$$k = \frac{2,22 \cdot 10^{-2}}{10^{-3,8}} = 140 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$$

La valeur de la constante de vitesse s'obtient en faisant la moyenne des valeurs trouvées : $k = \frac{1}{2}(139 + 140) = 140 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$.

Ainsi pour cette réaction, la loi de vitesse s'exprime : $v = k[S][H_3O^+]$.



6. Un acte élémentaire est une réaction chimique que l'on ne peut décomposer, pour laquelle aucun intermédiaire n'a été détecté.

Un acte est élémentaire lorsque :

- un nombre minimal de réactifs (1 à 3, car au-delà de 3, la probabilité de rencontre de 4 réactifs simultanément au même endroit est nulle) est utilisé.
- un minimum de liaisons sont rompues ou formées

7. D'après la règle de Van't Hoff, pour un acte élémentaire, l'ordre partiel par rapport à un constituant est égal à son coefficient stœchiométrique de l'équation-bilan de l'acte élémentaire.

8. Ici SH^+ est formé rapidement et consommé au cours de l'étape cinétiquement déterminante donc on ne peut pas lui appliquer l'A.E.Q.S. (réservée aux espèces formées difficilement et consommées facilement)



L'énoncé ici est piègeur car ce n'est pas parce qu'une espèce est très réactive que l'on peut lui appliquer directement l'A.E.Q.S.



9. D'après l'approximation de l'étape cinétiquement déterminante, l'étape (b) impose sa vitesse à la réaction ainsi : $v = v_b = k_b[SH^+]$.

De plus l'étape (a) est un équilibre rapide dont l'énoncé donne la constante d'équilibre, que nous exprimons :

$$K_a^\circ = \frac{[SH^+]}{[S][H_3O^+]}$$

Par conséquent :

$$v = k_b K_a^\circ [S][H_3O^+]$$

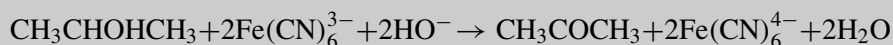
En identifiant on obtient donc :

$$k = \frac{k_a k_b}{k'_a} = K_a^\circ k_b$$

Exercice 22.2. Oxydation du propan-2-ol (catalyse rédox). D'après Agro 2010*

On étudie la cinétique de l'oxydation du propan-2-ol par l'anion hexacyanoferrate (III) $Fe(CN)_6^{3-}$ en milieu basique en présence d'un catalyseur, le ruthénium (VI).

L'équation-bilan peut s'écrire :



Le catalyseur est RuO_4^{2-} . Par la suite, on ne désignera les composés du ruthénium que par le nombre d'oxydation de ce métal, ainsi Ru(VI) représente RuO_4^{2-} .

On opère à 30°C. L'évolution de la concentration de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ est suivie par spectrophotométrie à une longueur d'onde de 420 nm, longueur d'onde où seul cet anion absorbe de façon notable.

On adopte les notations suivantes pour les concentrations initiales :

ruthénium (VI) : $e_0 = 4,0 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

propan-2-ol : $a_0 = 5,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$: $c_0 = 8,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

anion hydroxyde : $\omega_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

À un instant t , on note c la concentration de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$.

Dans les conditions de l'expérience, la longueur de la cuve vaut $\ell = 1 \text{ cm}$ et le coefficient d'extinction molaire de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ vaut $\varepsilon = 1\,000 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

On donne les potentiels standard suivants :

$$E_{(\text{CH}_3\text{COCH}_3/\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3)}^0 = -0,11 \text{ V} ; E_{(\text{Fe}(\text{CN})_6^{3+}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-})}^0 = +0,36 \text{ V} ;$$

$$E_{(\text{Ru(VI)}/\text{Ru(IV)})}^0 = 0,23 \text{ V} ; E_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})}^0 = 0,77 \text{ V} ; E_{(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+})}^0 = -0,42 \text{ V}$$

1. Pourquoi n'a-t-on pas choisi ici un catalyseur tel que Fe^{3+} ou Cr^{3+} ?
2. Rappeler la loi de Beer-Lambert et ses conditions de validité.
3. Proposer une méthode expérimentale de détermination du coefficient d'extinction molaire ε .

Expérimentalement, on constate que l'absorbance A vérifie la relation suivante :

$$-\frac{dA}{dt} = \frac{A}{k_\alpha + k_\beta A} \quad (1)$$

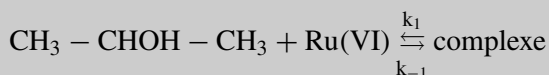
Des résultats expérimentaux sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

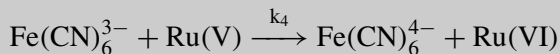
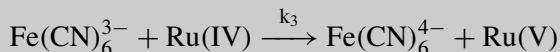
t (min)	0	2	3	4	6	8	10	12
A	0,75	0,57	0,48	0,41	0,28	0,17	0,10	0,05
$-dA/dt$	0,096	0,086	0,080	0,074	0,059	0,043	0,028	0,016

4. Par analyse dimensionnelle, donner l'unité des constantes k_α et k_β . Déterminer leurs valeurs.

5. Dans quelle situation cinétique se place-t-on au regard des concentrations initiales ?

Le mécanisme proposé est le suivant :





$\text{H}^+ + \text{HO}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}$ équilibre quasi-instantané

Le terme *complexe* désigne un intermédiaire réactionnel dont on ne précise pas la structure.

6. Appliquer l'approximation de l'état quasi-stationnaire au *complexe*, à Ru(IV) et à Ru(V). Écrire l'équation de conservation de la matière sur le ruthénium. En utilisant la question 5, montrer que l'on peut écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{k_5c}{k_6 + k_7c} \quad (2)$$

Exprimer k_5 , k_6 et k_7 en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme et de certaines concentrations initiales

7. Exprimer k_α et k_β en fonction des constantes de vitesse des actes élémentaires du mécanisme, de certaines concentrations initiales et, éventuellement de ε et de ℓ .

8. Déterminer la valeur de la constante de vitesse k_3 sachant que $k_4 \gg k_3$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'étude d'une catalyse rédox ;
- l'utilisation de la loi de Beer-Lambert lors d'un suivi cinétique ;
- l'étude d'un mécanisme et le lien avec la loi expérimentale.



1. La réaction étudiée est une réaction d'oxydo-réduction. Or, pour une catalyse rédox il faut que le potentiel standard du catalyseur soit compris entre les potentiels standard des réactifs (oxydant et réducteur) :

$-0,11 \text{ V} < E_{(\text{Ru(VI)}/\text{Ru(IV)})}^0 = 0,23 \text{ V} < 0,36 \text{ V}$, d'où le choix du ruthénium.

2. La loi de Beer-Lambert s'écrit $A = \varepsilon \cdot \ell \cdot c$ où A est l'absorbance de la solution contenant l'anion hexacyanoferrate (III) (seul ion à absorber à 420 nm), ε est le coefficient d'extinction molaire, ℓ est la longueur de la cuve et c la concentration en espèce absorbante.

Cette loi est valable dans les conditions suivantes :

- L'absorbance doit être inférieure à 2 (les solutions doivent être suffisamment diluées),
- La solution doit être homogène (si les molécules forment des agrégats ou s'il y a des bulles ou s'il y a des particules en suspension, des problèmes de diffusion lumineuse perturbent les mesures),

- La lumière doit être monochromatique.

3. On réalise différentes solutions de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ de concentrations connues (il s'agit d'une gamme étalon). Pour chaque solution, on mesure à 420 nm l'absorbance. On trace $A = f(c)$ puis par régression linéaire on détermine le coefficient directeur $\varepsilon \ell$; connaissant ℓ , la longueur de la cuve, on en déduit le coefficient d'extinction molaire ε .

4. D'après l'expression de l'énoncé, $k_\alpha + k_\beta A$ doit s'exprimer en min. L'absorbance est une grandeur sans dimension donc k_α et k_β s'expriment en min.



Les notations de l'énoncé portent à confusion : les constantes k_α et k_β ne sont pas des constantes de vitesse !

Point méthode : on cherche à trouver une relation linéaire à partir de celle donnée par l'énoncé. On pourra ainsi effectuer une régression linéaire, vérifier la méthode en calculant le coefficient de corrélation et atteindre les grandeurs voulues en prenant la pente et l'ordonnée à l'origine.



On peut écrire la relation expérimentale (1) donnée sous la forme :

$$\frac{1}{\frac{dA}{dt}} = \frac{k_\alpha + k_\beta A}{A} = k_\alpha \frac{1}{A} + k_\beta$$

En faisant une régression linéaire de $\frac{1}{\frac{dA}{dt}} = f\left(\frac{1}{A}\right) = a \times \frac{1}{A} + b$, on

trouve un coefficient de corrélation de 0,99986 (proche de 1, validant le modèle). De plus, $a = 2,8$, et $b = 6,8$. Par conséquent on en déduit :

$$k_\alpha = 2,8 \text{ min}$$

$$k_\beta = 6,8 \text{ min}$$

5. D'après les conditions initiales, on constate que les concentrations en propan-2-ol et en anion hydroxyde sont très supérieures (100 fois minimum) à celle de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. On se place donc en dégénérescence de l'ordre par rapport au propan-2-ol et à l'anion hydroxyde.

6. Appliquons l'approximation de l'état quasi-stationnaire A.E.Q.S. aux différentes espèces indiquées, en notant cpx le complexe :

$$\left(\frac{[cpx]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2\right) \Leftrightarrow (v_1 = v_{-1} + v_2)$$

$$\left(\frac{d[\text{Ru}(\text{V})]}{dt} = 0 = v_3 - v_4\right) \Leftrightarrow (v_3 = v_4)$$

$$\left(\frac{d[\text{Ru(IV)}]}{dt} = 0 = v_2 - v_3 \right) \Leftrightarrow (v_2 = v_3)$$

$-\frac{dc}{dt}$ est par définition la vitesse de disparition de $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$. D'après le mécanisme et les A.E.Q.S. :

$$\left(-\frac{dc}{dt} = v_3 + v_4 \right) \Leftrightarrow \left(-\frac{dc}{dt} = 2v_2 \right) \Leftrightarrow \left(-\frac{dc}{dt} = 2k_2 [\text{cpx}] \right)$$

D'après la conservation de la matière à l'élément ruthénium on a :

$$[\text{Ru(IV)}] + [\text{Ru(V)}] + [\text{Ru(VI)}] + [\text{cpx}] = [\text{Ru}]_0 = e \quad (3)$$

D'après la question 5, nous pouvons écrire : $[\text{CH}_3 - \text{CHOH} - \text{CH}_3] = a_0$.

Ainsi d'après les A.E.Q.S. et en utilisant la règle de Van't Hoff, on obtient :

$$(v_1 = v_{-1} + v_2) \Leftrightarrow (k_1 a_0 [\text{Ru(VI)}] = k_{-1} [\text{cpx}] + k_2 [\text{cpx}])$$

$$\Leftrightarrow \left([\text{Ru(VI)}] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a_0} [\text{cpx}] \right)$$

$$(v_2 = v_3) \Leftrightarrow (k_2 [\text{cpx}] = k_3 c [\text{Ru(IV)}]) \Leftrightarrow \left([\text{Ru(IV)}] = \frac{k_2}{k_3 c} [\text{cpx}] \right)$$

$$(v_3 = v_4) \Leftrightarrow (k_3 c [\text{Ru(IV)}] = k_4 c [\text{Ru(V)}])$$

$$\Leftrightarrow \left([\text{Ru(V)}] = \frac{k_3}{k_4} [\text{Ru(IV)}] \right)$$

$$\Leftrightarrow \left([\text{Ru(V)}] = \frac{k_3}{k_4 c} [\text{cpx}] \right)$$

La conservation de la matière (3) devient :

$$\frac{k_2}{k_3 c} [\text{cpx}] + \frac{k_2}{k_4 c} [\text{cpx}] + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a_0} [\text{cpx}] + [\text{cpx}] = e$$

$$[\text{cpx}] = \frac{e}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a_0} + \frac{1}{c} k_2 \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4} \right)}$$

Par conséquent :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{2k_2 e}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a_0} + \frac{1}{c} k_2 \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4} \right)}$$

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{2k_2 e c}{c \left(1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a_0} \right) + \frac{1}{c} k_2 \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4} \right)}$$

En identifiant avec l'expression proposée, on a :

$$k_5 = 3k_2e$$

$$k_6 = k_2 \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4} \right)$$

$$k_7 = 1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a_0}$$

7. En utilisant la loi de Beer-Lambert dans la relation de l'énoncé (1), on obtient :

$$\left(-\frac{d(\varepsilon \ell c)}{dt} = \frac{\varepsilon \ell c}{k_\alpha + k_\beta \varepsilon \ell c} \right) \Leftrightarrow \left(-\frac{dc}{dt} = \frac{c}{k_\alpha + k_\beta \varepsilon \ell c} \right)$$

De plus la relation (2) de l'énoncé peut s'écrire :

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{c}{\frac{k_6}{k_5} + \frac{k_7}{k_5} c}$$

En identifiant on en déduit :

$$k_\alpha = \frac{k_6}{k_5} = \frac{k_2 \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4} \right)}{2k_2e} = \frac{1}{2e} \left(\frac{1}{k_3} + \frac{1}{k_4} \right)$$

$$\left(k_\beta \varepsilon \ell = \frac{k_7}{k_5} \right) \Leftrightarrow \left(k_\beta = \frac{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1 a_0}}{2k_2e\varepsilon \ell} = \frac{k_1 a_0 + k_{-1} + k_2}{2k_2e\varepsilon \ell k_1 a_0} \right)$$

D'après l'énoncé : $(k_4 \gg k_3) \Leftrightarrow \left(\frac{1}{k_3} \gg \frac{1}{k_4} \right)$

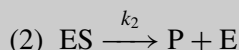
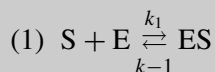
Ainsi $\left(k_\alpha \approx \frac{1}{2ek_3} \right) \Leftrightarrow \left(k_3 \approx \frac{1}{2ek_\alpha} \right)$

$$k_3 \approx \frac{1}{2ek_\alpha} = \frac{1}{2 \times 4,0 \cdot 10^{-6} \times 2,8} = 4,5 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$$

Exercice 22.3. Fermentation du glucose (catalyse enzymatique). D'après ENSTIM 2008*

Étude théorique de la catalyse enzymatique :

Le mécanisme de réaction avec l'action de la levure peut être modélisé par la catalyse enzymatique. On considère la réaction S (substrat) = P (produit) catalysée par l'enzyme E et on admet que le mécanisme est le suivant :



L'espèce notée ES est appelée complexe enzyme substrat.

1. D'après le mécanisme proposé ci-dessus, exprimer v , la vitesse de formation du produit P.
2. En notant $[E]_0$ la valeur initiale de la concentration en enzyme, écrire l'équation traduisant la conservation totale de l'enzyme au cours de la réaction.
3. Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires au complexe enzyme-substrat. En utilisant la question précédente, en déduire une expression de la concentration en complexe enzyme substrat en fonction de $[E]_0$, $[S]$ et des constantes de vitesse.
4. On appelle constante de Michaelis et on note K_M , l'expression $K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$. Exprimer alors v en fonction de $[E]_0$, K_M , k_2 et $[S]$.
5. On appelle $v_{\max} = k_2[E]_0$. Expliquer pourquoi il s'agit d'une vitesse maximale.

L'expression de la vitesse obtenue à la question 4 permet de construire deux modèles. Ces modèles permettent de tracer des courbes qui deviennent des droites lorsqu'ils sont validés.

6. Exprimer $\frac{1}{v}$ et montrer qu'en traçant $\frac{1}{v}$ en fonction de $\frac{1}{[S]}$, on peut valider le modèle.
7. Montrer que l'expression obtenue à la question 4 peut se mettre sous la forme : $v = v_{\max} - \frac{K_M v}{[S]}$. Montrer alors qu'en traçant v en fonction de $\frac{v}{[S]}$, on peut également valider le modèle.

Étude expérimentale :

La méthode utilisée consiste à étudier différents systèmes en faisant varier la concentration initiale de substrat c_0 (ici le glucose) et en déterminant les vitesses initiales d'apparition du produit v_0 (ici l'éthanol gazeux).

8. Comment détermine-t-on pratiquement, la vitesse initiale de la réaction étudiée ici ? On a réalisé la conversion du glucose à 39 °C et obtenu les deux courbes suivantes, l'équation de la régression linéaire est donnée à côté de la courbe :

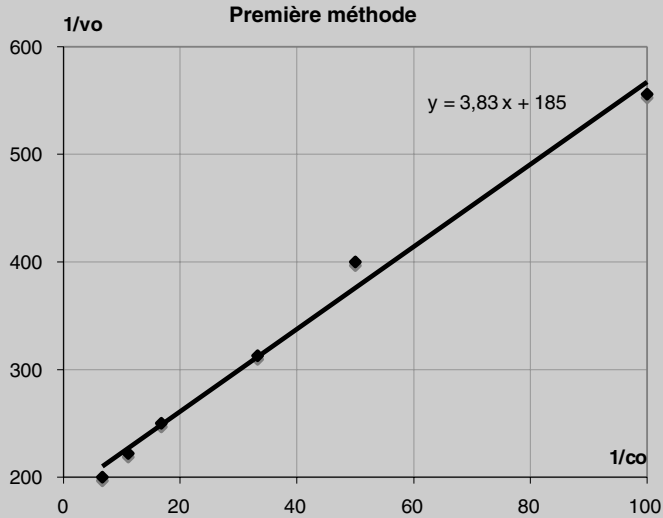


Figure 1 $1/v_0$ s'exprime en $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{s}$ et $1/c_0$ en $\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}$

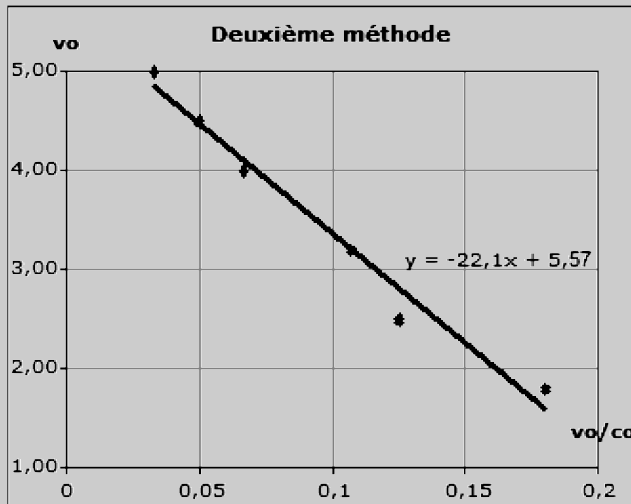


Figure 2 v_0 s'exprime en $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ et v_0/c_0 en s^{-1}

9. À partir de la figure 1, déterminer les valeurs de K_M et v_{max} à 39°C pour cette réaction.

10. À partir de la figure 2, déterminer les valeurs de K_M et v_{max} à 39°C. Les résultats sont-ils compatibles avec ceux de la question précédente ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'étude d'une catalyse enzymatique ;
- l'utilisation de l'approximation de l'état quasi-stationnaire A.E.Q.S. ;
- les méthodes de linéarisation de Lineweaver Burk et Eadie-Hoftsee.



1. D'après le mécanisme et la règle de Van't Hoff :

$$v = \frac{d[P]}{dt} = v_2 = k_2 [ES]$$

2. D'après la conservation de la quantité de matière en enzyme :

$$n_{E_0} = n_E + n_{ES}$$

À un instant t , l'enzyme est présente soit sous forme libre soit sous forme de complexe enzyme-substrat.



Le volume de réaction étant constant et les trois espèces étant dans la même phase, on peut passer aux concentrations :

$$[E]_0 = [E] + [ES]$$

3. L'A.E.Q.S. appliquée au complexe enzyme-substrat nous donne :

$$\left(\frac{d[ES]}{dt} = 0 = v_1 - v_{-1} - v_2 \right) \Leftrightarrow (v_1 = v_{-1} + v_2)$$

D'après la règle de Van't Hoff on obtient :

$$(k_1[E][S] = (k_{-1} + k_2)[ES]) \Leftrightarrow \left([E] = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{[ES]}{[S]} \right)$$

Le résultat de la question précédente devient :

$$[E]_0 = [E] + [ES] = [ES] \left(1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{1}{[S]} \right)$$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{1}{[S]}}$$

4. D'après les résultats des questions 1 et 3, il vient :

$$v = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \frac{1}{[S]}} = \frac{k_2[E]_0}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

$K_M = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$: les réactions (-1) et (2) sont d'ordre 1 donc k_{-1} et k_2 s'expriment en s^{-1} et la réaction (1) est d'ordre 2 donc k_1 s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Ainsi, la constante de Michaëlis s'exprime en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. L'expression de v est bien homogène.



5. $v = k_2[ES]$: la vitesse est maximale si $[ES]$ est maximale. D'après l'expression de $[ES]$ trouvée dans la question 3, $[ES]$ est maximale lorsque $[S]$ est très élevée. Lorsque le substrat est en très large excès, toute l'enzyme se retrouve sous forme de complexe enzyme-substrat donc $[E]_0 \simeq [ES]$ et ainsi $v = k_2[ES] \simeq k_2[E]_0 = v_{\max}$.

6. D'après la question précédente, la vitesse s'écrit :

$$v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}}$$

L'inverse de cette expression donne :

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{[S]}$$

Si on réalise la régression linéaire de $\frac{1}{v} = f\left(\frac{1}{[S]}\right)$ et que l'on obtient une droite (coefficient de corrélation proche de 1) alors le modèle est validé.

Cette méthode de linéarisation est la méthode de Lineweaver Burk : l'ordonnée à l'origine nous permet de déterminer $\frac{1}{v_{\max}}$ (donc v_{\max}) et la pente nous permet de déterminer $\frac{K_M}{v_{\max}}$ (et donc K_M).



7. Reprenons l'expression de la vitesse :

$$\begin{aligned} \left(v = \frac{v_{\max}}{1 + \frac{K_M}{[S]}} \right) &\Leftrightarrow \left(v \left(1 + \frac{K_M}{[S]} \right) = v_{\max} \right) \\ &\Leftrightarrow \left(v = v_{\max} - K_M \frac{v}{[S]} \right) \end{aligned}$$

De même si on réalise la régression linéaire de $v = f\left(\frac{v}{[S]}\right)$ et que l'on obtient une droite (coefficient de corrélation proche de 1) alors le modèle est validé.

Cette méthode de linéarisation est la méthode de Eadie et Hoftsee : l'ordonnée à l'origine nous permet de déterminer v_{\max} et la pente nous permet de déterminer $-K_M$.



8. En pratique on mesure et on trace l'évolution de la concentration $[P]$ en fonction du temps, puis on trace la tangente à l'origine : la pente nous donne la vitesse initiale de cette réaction :

$$v_0 = \left(\frac{d[P]}{dt} \right)_{t=0}$$

9. D'après la question 6 :

$$\frac{1}{v_0} = \frac{1}{v_{\max}} + \frac{K_M}{v_{\max}} \frac{1}{c_0}$$

La régression linéaire de la figure 1 permet alors d'écrire :

$$\left(\frac{1}{v_{\max}} = 185 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s} \right) \Leftrightarrow (v_{\max} = 5,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$$

$$\left(\frac{K_M}{v_{\max}} = 3,83 \text{ s} \right) \Leftrightarrow (K_M = 2,07 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$$

10. D'après la question 7 :

$$v_0 = v_{\max} - K_M \frac{v_0}{c_0}$$

La régression linéaire de la figure 2 permet alors d'écrire :

$$v_{\max} = 5,57 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} = 5,57 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$$

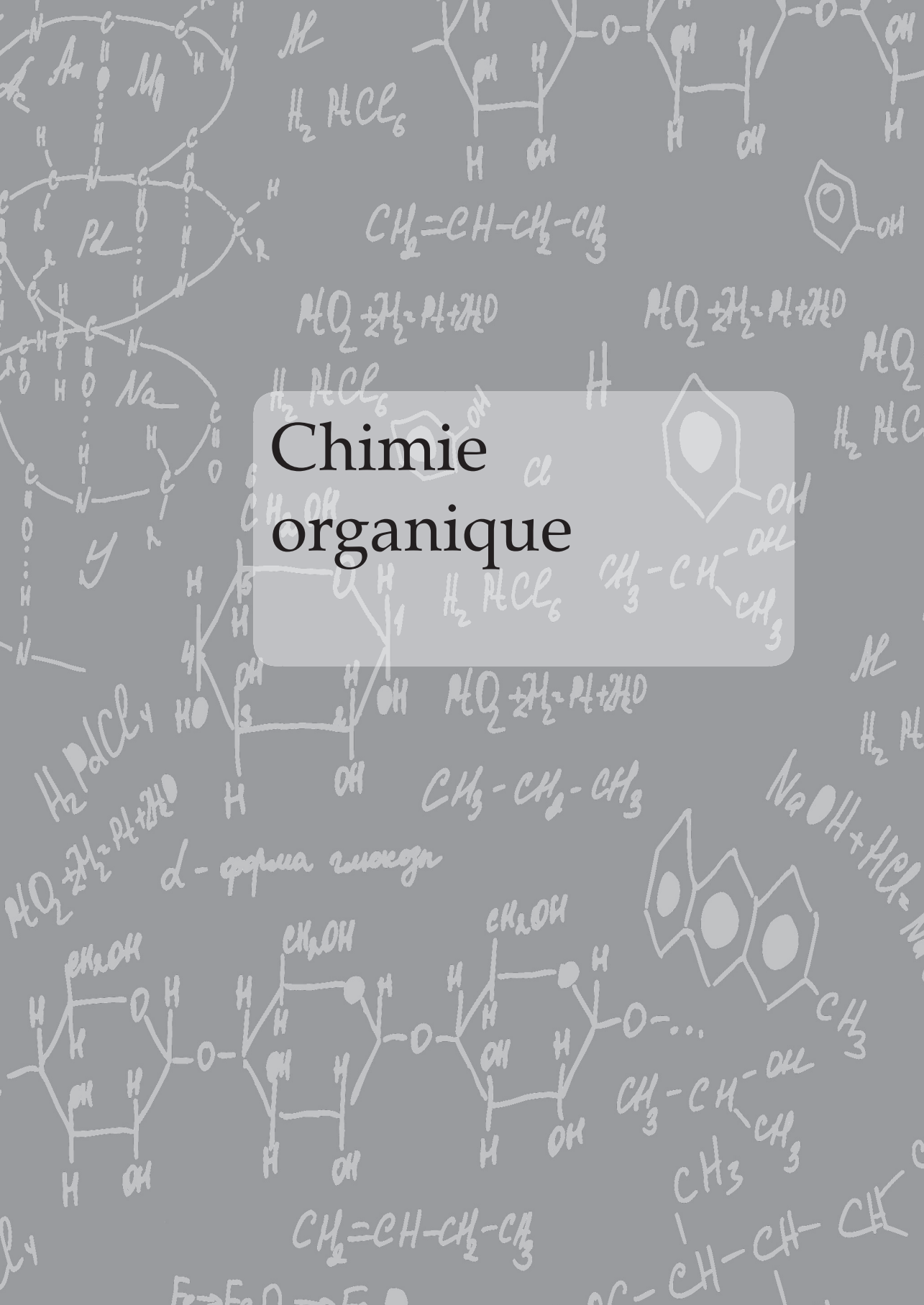
$$-K_M = -22,1 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$K_M = 2,21 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Écart relatif pour v_{\max} : $\frac{5,57 - 5,41}{5,41} \times 100 \approx 3\%$. 3% est faible : les deux méthodes sont compatibles.

Écart relatif pour K_M : $\frac{2,21 - 2,07}{2,07} \times 100 \approx 7\%$. Les méthodes sont moins compatibles en ce qui concerne la constante de Michaëlis.

Chimie organique

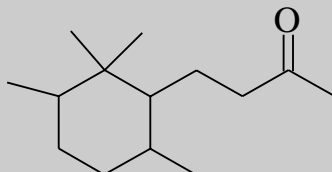


Formules brutes. Formules développées

Exercice 23.1. Détermination d'une formule brute. D'après concours B ENV 2008*

On peut obtenir à partir des rhizomes d'iris un extrait à l'odeur de violette constitué d'un mélange d'isomères dont l'un est l' α -irone.

1. La microanalyse quantitative (oxydation totale par des ions cuivriques dans un courant de dioxygène), effectuée sur un échantillon de masse $m_0 = 10,32$ mg fournit $m_1 = 30,83$ mg de CO_2 et $m_2 = 9,91$ mg d'eau. La masse molaire de l' α -irone est $M = 206 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. On donne les masses molaires en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: $M_C = 12$; $M_H = 1$; $M_O = 16$. Déterminer la formule brute de α -irone.
2. En déduire le nombre d'insaturations.
3. Le squelette de l' α -irone est le suivant :



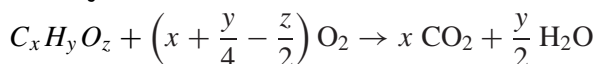
Proposer les différentes formules possibles sachant qu'une double liaison est conjuguée avec la fonction cétone et qu'une autre est dans le cycle. Vous indiquerez pour chacune la présence de carbone(s) asymétrique(s) et de double(s) liaison(s) pouvant adopter une configuration *Z* ou *E*.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la détermination de la formule brute à partir d'une analyse quantitative ;
- le passage de la formule brute à la formule développée.



1. La réaction d'oxydation s'écrit :



Point méthode : on fait un bilan en quantité de matière, puis on passe aux masses.



La quantité de matière de carbone obtenue vaut :

$$n_c = n_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CO}_2}} = \frac{30,83 \cdot 10^{-3}}{44}$$

La masse de carbone vaut $m_c = \frac{30,83 \cdot 10^{-3}}{44} \times 12$.

Le pourcentage en masse du carbone vaut :

$$\%C = \frac{m_c}{m_0} \times 100 = \frac{\frac{30,83 \cdot 10^{-3}}{44} \times 12}{10,32 \cdot 10^{-3}} \times 100$$

Rappel : Les pourcentages en masse sont reliés aux nombres x , y et z par la relation :

$$\frac{M_{Cx}}{\%C} = \frac{M_{Hy}}{\%H} = \frac{M_{Oz}}{\%O} = \frac{M}{100}$$



Le nombre d'atomes de carbone dans la formule brute est donc obtenu grâce

à la relation : $\%C = \frac{M_c}{M} \times 100 \Leftrightarrow \frac{12}{\%C} = \frac{M}{100}$.

$$x = 206 \times \frac{30,83}{10,32} = 14.$$

La quantité de matière d'hydrogène obtenue vaut :

$$n_H = 2 \times n_{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times \frac{m_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_2\text{O}}} = 2 \times \frac{9,91 \cdot 10^{-3}}{18}$$

La masse d'hydrogène vaut $m_H = 2 \times \frac{9,91 \cdot 10^{-3}}{18}$.

Le pourcentage en masse d'hydrogène vaut :

$$\%H = \frac{2 \times \frac{9,91 \cdot 10^{-3}}{18}}{10,32 \cdot 10^{-3}} \times 100.$$

Le nombre d'atomes d'hydrogène est obtenu grâce à la formule :

$$\frac{y}{\%H} = \frac{M}{100}$$

$$y = 206 \times \frac{2 \times \frac{9,91}{18}}{10,32} = 22$$

Point méthode : Le pourcentage d'oxygène se déduit des autres.

Le pourcentage d'oxygène ne peut pas se déduire par un bilan de matière comme on le fait pour le carbone et l'hydrogène car l'oxygène peut provenir non seulement de l'espèce organique dont on cherche la formule brute mais aussi du dioxygène servant à l'oxydation.



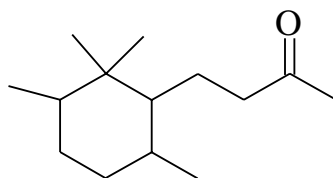
Puis on utilise $\frac{16z}{100 - \%C - \%H} = \frac{M}{100}$.

$$z = \frac{206}{16} \left(1 - \frac{\frac{30,82}{44} \times 12}{10,32} - \frac{2 \times \frac{9,91}{18}}{10,32} \right) = 1$$

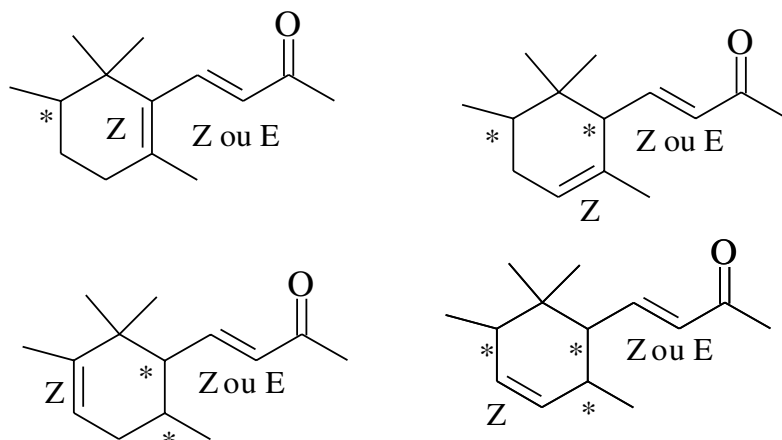
La formule brute de α -irone est donc $C_{14}H_{22}O$.

2. Le nombre d'insaturations se calcule en comparant $C_{14}H_{22}$ à $C_{14}H_{14 \times 2 + 2}$. $C_{14}H_{22}O$ et $C_{14}H_{22}$ ont le même nombre d'insaturations. Il y a 4 H_2 de différence donc l' α -irone possède 4 insaturations.

3. Le squelette de l' α -irone est le suivant :



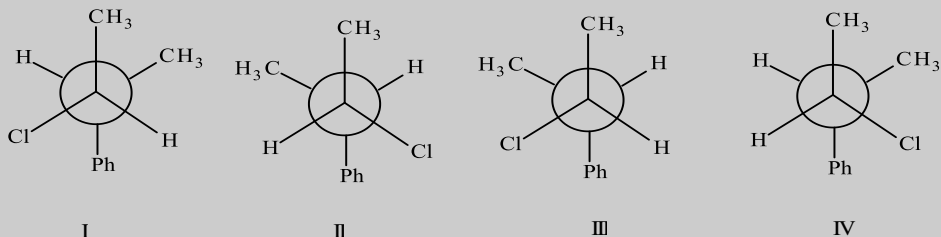
Il y a déjà 2 insaturations : le cycle et la double liaison $C = O$. Il reste à en placer 2. Sachant qu'une double liaison est conjuguée avec la fonction cétone et qu'une autre est dans le cycle, on peut obtenir les molécules suivantes :



La double liaison du cycle ne peut être que de configuration Z sinon le cycle serait trop « tordu » (les angles 109° et 120° ne seraient plus respectés).

Exercice 23.2. Stéréochimie et représentation de Newman *

On s'intéresse au 2-chloro-3-phénylbutane. Ce composé possède 4 stéréoisomères de configuration. On donne pour les 4 stéréoisomères, notés I, II, III et IV, une projection de Newman suivant l'axe $C_2 - C_3$:



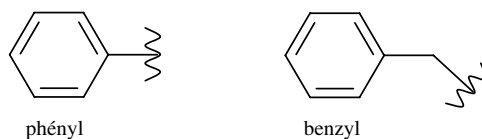
1. Donner le schéma de Lewis du groupe phényl.
2. Préciser les configurations absolues de chaque carbone asymétrique en justifiant.
3. Quelles sont les relations d'énantiométrie et de diastéréoisométrie entre les différents stéréoisomères ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

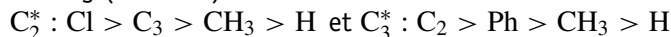
- la détermination de configurations absolues directement sur une représentation de Newman ;
- les relations de stéréoisométrie.



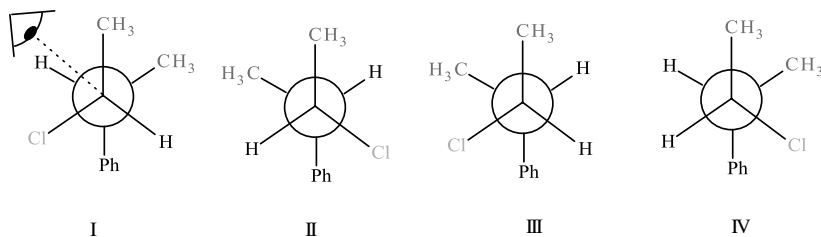
1. Le schéma de Lewis du groupe phényl est le suivant (à ne pas confondre avec le groupe benzyl) :



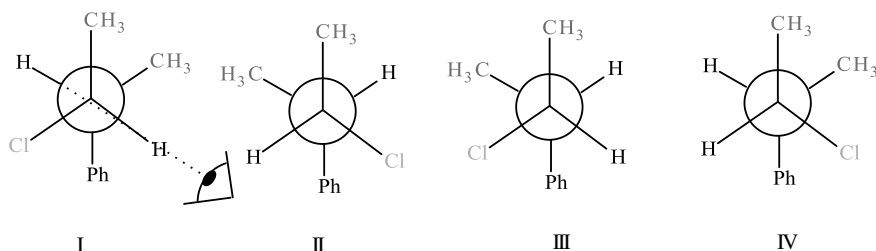
2. Pour déterminer les configurations absolues, il faut tout d'abord classer les 4 substituants des carbones asymétriques selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog (noté CIP) :



Pour déterminer les configurations, on place notre œil de sorte à ce que le plus petit substituant s'éloigne de nous. Pour le carbone C_2^* :



Pour le carbone C_3^* :



Ainsi, I = 2R,3S.

Nous pouvons procéder de même pour déterminer les configurations absolues des trois autres stéréoisomères. Nous allons proposer ici une autre méthode :



II est l'image de I dans un miroir, donc les configurations de II sont inversées par rapport à celles de I : II = 2S,3R.

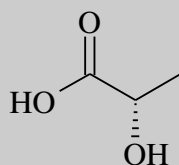
Dans III, les substituants du carbone 2 sont placés comme dans I : 2R et les substituants du carbone 3 sont placés comme dans II : 3R. Nous avons donc III = 2R,3R.

IV est l'image dans un miroir de III : IV = 2S,3S.

3. I et II sont images l'un de l'autre dans un miroir : ce sont des énantiomères. De même pour II et IV. Ainsi, les couples (I,III), (I,IV), (II,III) et (II,IV) sont des couples de diastéréoisomères.

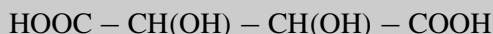
Exercice 23.3. Chiralité et carbones asymétriques**

L'acide lactique est la molécule suivante :



1. Quelles fonctions organiques possède l'acide lactique ?
2. Préciser la configuration absolue du carbone asymétrique de l'acide lactique.
3. Cette molécule est-elle chirale ? Pourquoi ?
4. Qu'appelle-t-on mélange racémique ? Un tel mélange a-t-il une action sur la lumière polarisée ? Justifier votre réponse

La formule semi-développée de l'acide tartrique est la suivante :



5. Représenter en représentation de Cram puis en projection de Fischer les stéréoisomères 2R,3R et 2S,3S de l'acide tartrique.

6. Quelle est la relation de stéréochimie entre les stéréoisomères 2R,3R et 2S,3S de l'acide tartrique.

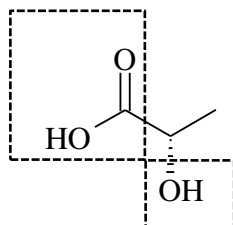
7. Que peut-on dire du stéréoisomère de l'acide tartrique. Quelle propriété le distingue des deux autres ?

Cet exercice met l'accent sur les molécules possédant un ou des carbones asymétriques et leur chiralité éventuelle.



1. L'acide lactique possède la fonction acide carboxylique et la fonction alcool :

acide carboxylique

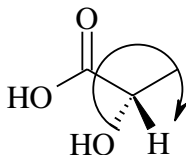


alcool

2. On classe les substituants d'après les règles CIP :



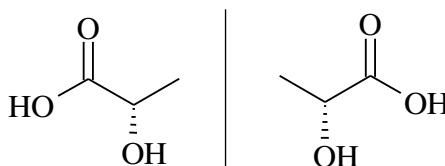
La configuration du carbone asymétrique est donc S.



Point méthode : Comme le plus « petit » substituant est devant, il faut changer de sens pour trouver la bonne configuration.



3. L'acide lactique n'est pas superposable à son image dans un miroir :



C'est donc une molécule chirale.



Il ne faudrait pas dire ici qu'une substance chirale fait dévier la lumière car alors, on fait référence au phénomène de réfraction, qui n'est pas du tout celui observé avec le polarimètre de Laurent.

Par définition, une molécule chirale fait dévier le plan de polarisation d'une lumière polarisée. D'après le principe de Pasteur, une molécule est chirale si elle ne se superpose pas à son image dans un miroir. L'image dans un miroir d'une configuration S est une configuration R.



4. Un mélange racémique est un mélange équimolaire de deux énantiomères. C'est un mélange achiral car les énantiomères ont des pouvoirs rotatoires spécifiques opposés et la loi de Biot est additive :

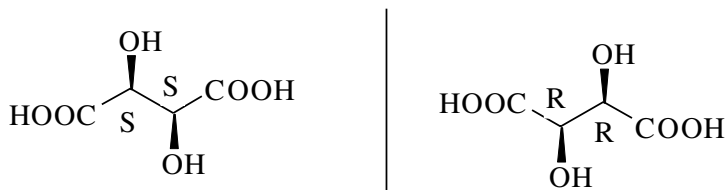
$$\alpha = [\alpha]_R \ell C + [\alpha]_S \ell C = 0$$

Attention à bien employer les bons termes : α est le pouvoir rotatoire de la solution, $[\alpha]_R$ est le pouvoir rotatoire spécifique de l'espèce « molécule dans la configuration R ». Le pouvoir rotatoire spécifique dépend également de la température, du solvant et de la longueur d'onde utilisée.



5. La configuration absolue des carbones asymétriques est obtenue en respectant l'ordre : OH > COOH > C > H.

Les représentations de Cram des stéréoisomères 2R,3R et 2S,3S de l'acide tartrique sont les suivantes :

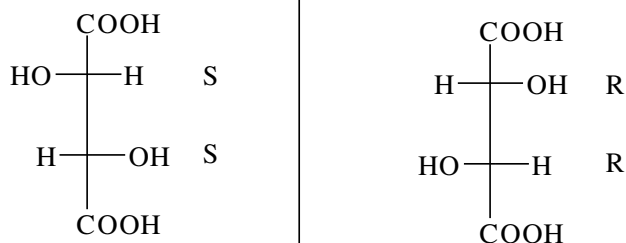


Point méthode : Afin de dessiner une représentation de Cram claire (ou lisible), on met la chaîne carbonée la plus longue en zigzag dans le plan de la feuille.

Point méthode : Une technique consiste ensuite à mettre au hasard le groupe –OH : devant ou derrière. Si la bonne configuration est obtenue de suite, tant mieux, on a eu de la chance. Sinon, il suffit d'échanger les places de H et de OH : en échangeant 2 substituants, les autres ne bougeant pas, on inverse les configurations.



Les représentations en projection de Fischer sont les suivantes :



Point méthode : Dans la représentation de Fischer, la chaîne carbonée la plus longue doit être dessinée verticalement avec le groupe le plus oxydé en haut. On positionne ensuite les groupes OH et H de sorte à obtenir la configuration voulue.

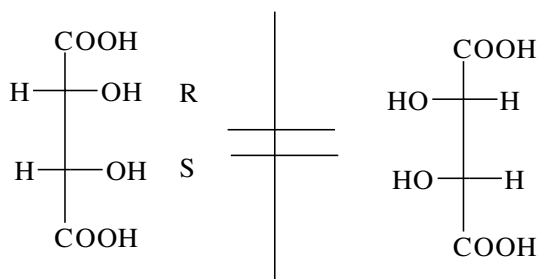


6. Les stéréoisomères 2R,3S et 2S,3S de l'acide tartrique sont images l'un de l'autre dans un miroir et ne se superposent pas : ce sont des énantiomères.

Chacun de ces stéréoisomères est une molécule chirale.



7. Le stéréoisomère 2S,3R de l'acide tartrique est superposable à son image dans un miroir :



Il est achiral, il s'agit du composé méso.

L'acide tartrique possède donc 3 stéréoisomères de configuration.

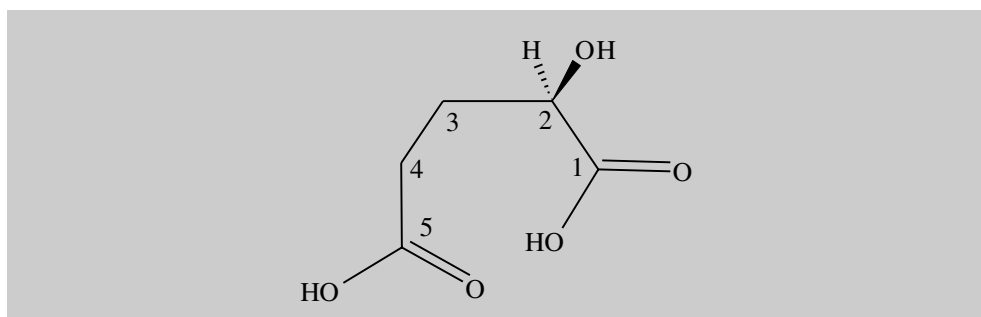


Attention donc à la règle 2^n stéréoisomères de configuration où n est le nombre de carbones asymétriques qui ne s'applique pas lorsque les deux carbones asymétriques sont identiques.

Exercice 23.4. Configurations de l'acide isocitrique d'après ENS Cachan 2007 **

On considère l'acide isocitrique $\text{HO}_2\text{C} - \text{CHOH} - \text{CH}(\text{CO}_2\text{H}) - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$.

- Combien de stéréoisomères correspondent-ils à cette constitution moléculaire ? Donner les configurations possibles, sans les représenter.
- L'un des stéréoisomères précédent, nommé A_1 , est de configuration 2R,3S. Donner sa représentation de Fischer en plaçant le carbone 5 (voir le schéma en fin d'énoncé) au sommet de l'axe vertical. À quelle série, *L* ou *D*, appartient A_1 ? Peut-on alors prévoir le signe du pouvoir rotatoire spécifique de A_1 ?
- Donner la représentation de Fischer de l'énantiomère de A_1 , ainsi qu'un diastéréoisomère de A_1 . Représenter A_1 en représentation de Cram selon la géométrie donnée ci-dessous, en complétant par les substituants sur les carbones 3 et 4. Pourquoi cette géométrie quasi-cyclique est-elle privilégiée ?
- L'acide en position 1 sera-t-il plus fort ou plus faible que l'acide en position 5 ? Justifier.

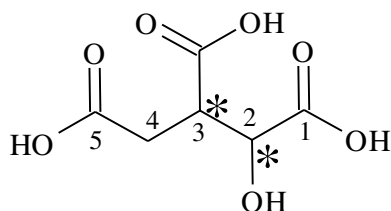


Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- les stéréoisomères d'une molécule présentant des carbones asymétriques ;
- la représentation de Fischer.



1. À l'aide de la formule semi-développée ci-dessous on remarque que la molécule a deux carbones asymétriques (noté par une *), elle possède au maximum $2^2 = 4$ stéréoisomères.



Les 2 carbones asymétriques ont des substituants différents, on a donc $2^2 = 4$ stéréoisomères. Les configurations possibles : (2R,3R), (2R,3S), (2S,3R), (2S,3S).

Les stéréoisomères (2R,3R) et (2S,3S) sont énantiomères (de même pour (2R,3S) et (2S,3R)). Les stéréoisomères (2R,3R) et (2R,3S) sont diastéréoisomères (de même pour (2R,3R) et (2S,3R), (2S,3S) et (2S,3R), (2S,3S) et (2R,3S)).



Lorsque les deux carbones asymétriques sont identiques (c'est-à-dire lorsqu'ils portent les mêmes groupes), il n'existe que trois stéréoisomères : un couple d'énantiomères et le composé méso (achiral car superposable à son image dans un miroir).



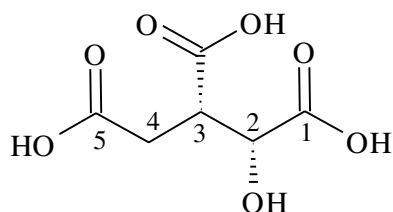
2. La formule du stéréoisomère

2R,3S nommé A_1 est :

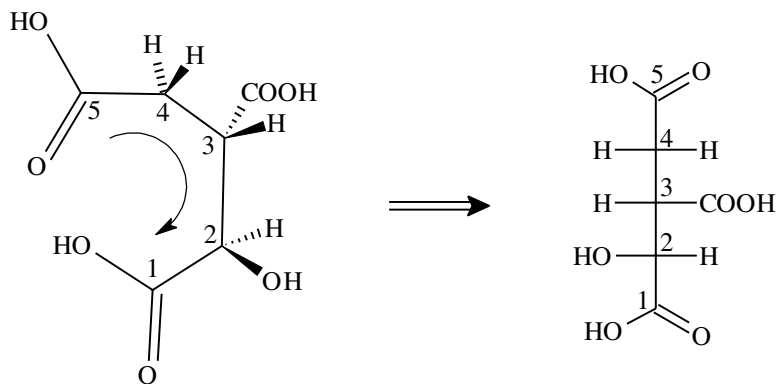
C_2^* : OH > C₁ > C₃ > H

et

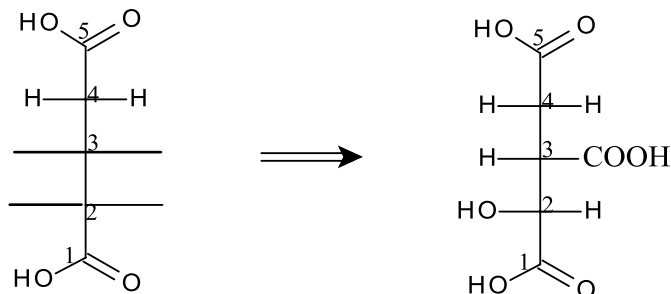
C_3^* : COOH > C₂ > C₄ > H



Point méthode : Pour la représentation de Fischer, on peut imaginer que la molécule doit s'enrouler sur elle-même avec le carbone 5 vers le haut et on regarde la position des substituants de la chaîne carbonée (dessinée verticalement) en gardant le carbone 5 vers le haut.



Point méthode : Nous pouvons également trouver la représentation de Fischer de A_1 en complétant les substituants des carbones 2 et 3 du squelette ci-dessous de sorte à obtenir les bonnes configurations :



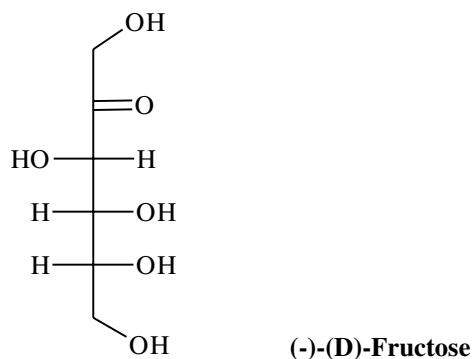
Le groupement situé sur le dernier carbone asymétrique, le substituant OH sur le carbone 2, est à gauche dans la représentation de Fischer donc il appartient à la série *L*.

Il n'existe aucun lien entre pouvoir rotatoire spécifique et série *D* ou *L*.

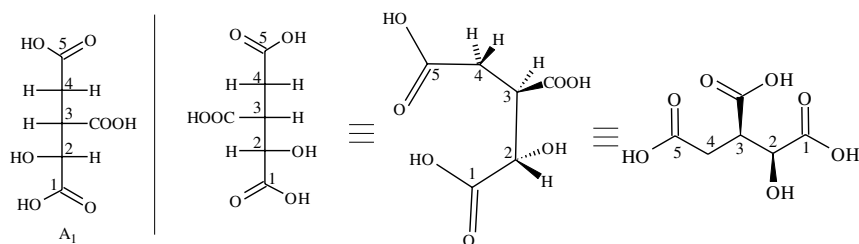
Par exemple, le fructose (le sucre des fruits) est lévogyre et de la série *D*.

De même qu'il n'existe aucune relation entre pouvoir rotatoire spécifique et configuration *R* ou *S*.

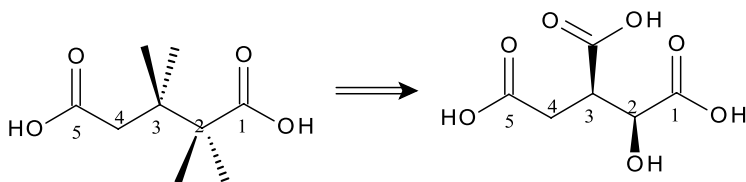
Pour des substances lévogyres, le pouvoir rotatoire spécifique est négatif. Pour des substances dextrogyres, il est positif.



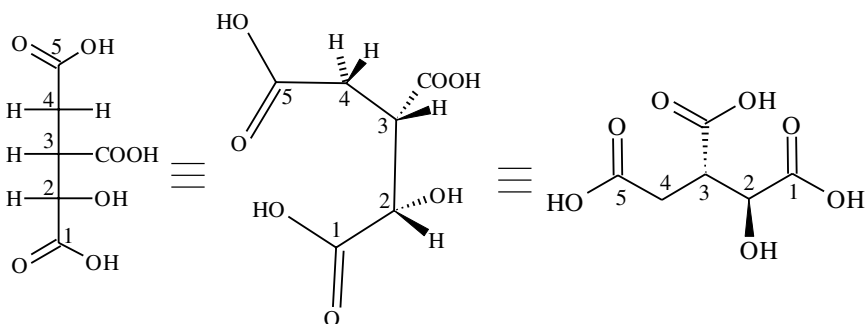
3. Pour obtenir l'énantiomère de A_1 , on fait son image dans un miroir :



Pour représenter l'énantiomère de A_1 (2R,3S) en représentation de Cram, on peut aussi compléter le squelette carboné ci-dessous de sorte à obtenir les configurations (2S,3R) :

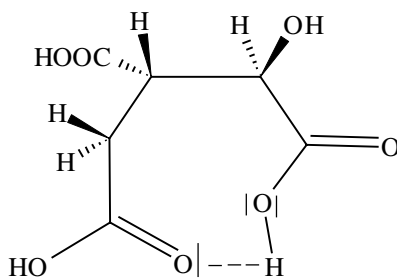


Pour obtenir un diastéréoisomère de A_1 , il faut inverser deux substituants d'un seul carbone asymétrique. Par exemple :





A₁ en représentation de Cram selon la géométrie imposée donne :



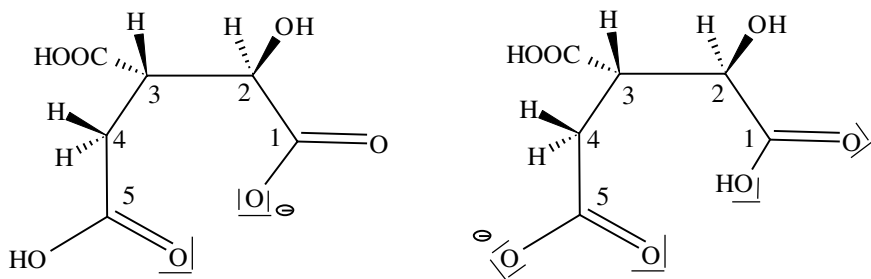
Cette géométrie quasi-cyclique est privilégiée par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire.

On forme un cycle à 8 centres (moins stable qu'un cycle à 6 centres) d'où une liaison hydrogène plus faible qu'à l'accoutumée.



4. Pour comparer la force d'acide nous devons raisonner sur leur base conjuguée.

Revoir point méthode de l'exercice 17.2.



Sur la forme basique de gauche, on constate que sur le carbone 2 se trouve un groupe hydroxyle, ce dernier à un effet inductif attracteur qui va diminuer la densité électronique (donc la charge moins) du carboxylate et le stabiliser.

Par conséquent la base conjuguée en position 1 étant plus stable que celle en position 5, on en déduit que l'acide en position 1 sera plus fort que l'acide en position 5.

Exercice 24.1. Hydrogénation des alcènes**

On considère la molécule de 1-éthyl-2-méthylcyclohexène.

1. Donner la représentation de Cram de la molécule et préciser la configuration absolue de la double liaison.

On effectue une hydrogénation catalytique de cette molécule sur le nickel de Raney.

2. La réaction d'hydrogénation est-elle stéréosélective ? stéréospécifique ?

3. Donner les représentations de Cram des produits obtenus. Préciser les configurations absolues des carbones asymétriques formés. Nommer les produits obtenus.

4. Donner ensuite les représentations en perspective en précisant les conformations chaises. Comparer la stabilité des produits obtenus. On supposera que les groupes éthyle et méthyle ont même préférence conformationnelle.

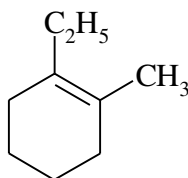
5. Le mélange final obtenu est-il chiral ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le bilan de l'hydrogénation d'un alcène ;
- les conformations chaises d'un dérivé du cyclohexane.



1. Le 1-éthyl-2-méthylcyclohexène est la molécule suivante :



La configuration de la double liaison est Z.

À cause de la présence du cycle, la double liaison ne peut être de configuration E car cela engendrerait des angles trop éloignés des valeurs 120° et 109° associées aux carbones plans trigonaux et aux carbones tétraédriques.



2. La réaction d'hydrogénation est une addition SYN : les deux atomes d'hydrogène s'attachent du même côté du plan de la double liaison. La réaction d'hydrogénation est donc stéréospécifique et par conséquent stéréosélective.



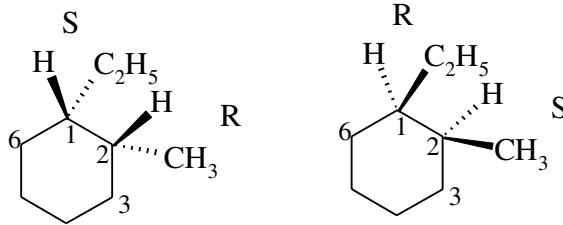
Rappel : Lorsque, partant d'un réactif, une réaction donne un produit principal parmi plusieurs, la réaction est stéréosélective.

De plus, si changer la configuration du réactif change celle du produit principal, la réaction est stéréospécifique.

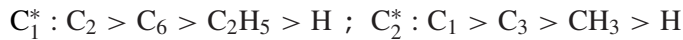
Une réaction stéréospécifique est donc stéréosélective, l'inverse n'est pas vrai.



3. Les produits obtenus sont donc :



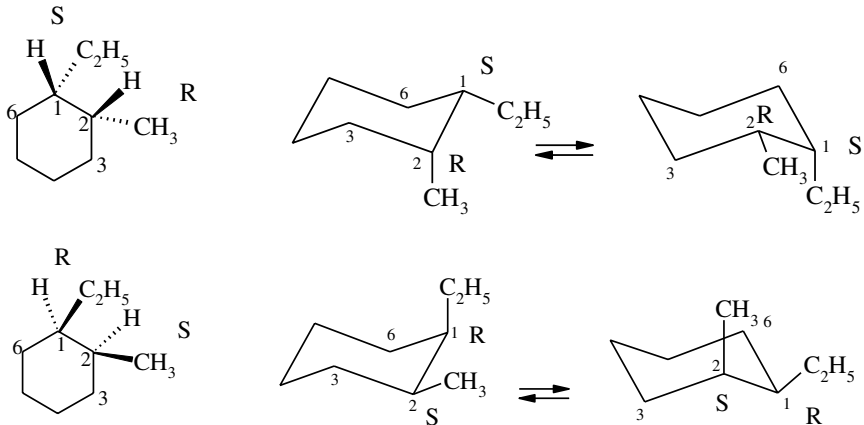
Justification des configurations absolues d'après les règles CIP :



Le premier produit est : (1S,2R)-1-éthyl-2-méthylcyclohexane.

Le second est : (1R,2S)-1-éthyl-2-méthylcyclohexane

4. Les représentations en perspective sont les suivantes :



Point méthode : Lors du passage de la représentation de Cram à la représentation en perspective, les configurations absolues des carbones asymétriques doivent être maintenues. En pratique, on vérifie qu'on a la bonne configuration absolue pour le C_1^* et si le groupe C_2H_5 pointe vers le bas, le groupe CH_3 aussi (dans la représentation de Cram, ils sont tous les deux du même côté).

Lors de l'inversion de conformation chaise, les configurations absolues ne changent pas.



Les conformations ont toutes un substituant en position axiale et un autre en position équatoriale. Ces substituants ayant même préférence conformationnelle, les 4 conformations ont même stabilité. Les produits obtenus ont même stabilité.



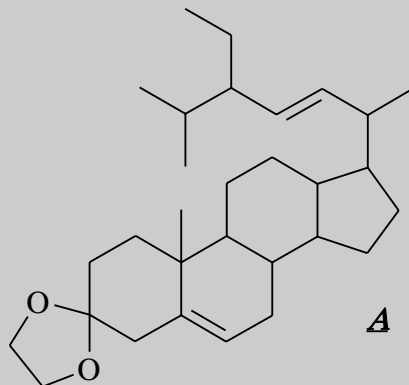
La préférence conformationnelle traduit la stabilité obtenue lorsqu'un substituant passe de la position axiale à la position équatoriale.



5. Le mélange obtenu est racémique. Il est donc achiral.

En effet, les produits obtenus sont des énantiomères (les configurations absolues s'inversent quand on passe de l'un à l'autre). Par ailleurs, la question précédente prouve qu'ils sont obtenus en quantité égale car ils ont même stabilité.

Exercice 24.2. Bromation des alcènes d'après G2E 2004*



La molécule **A**, traitée mole à mole par le dibrome Br_2 dans un solvant apolaire et à froid, conduit au produit **B**.

1. Préciser le mécanisme de bromation d'un alcène.
2. La réactivité des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$, au cours des additions électrophiles, dépend du degré de substitution de chacun des deux atomes de carbone. L'étude (dans des conditions expérimentales identiques) des vitesses relatives v_{rel} d'addition du dibrome sur quelques composés éthyléniques (avec l'éthène comme référence) a permis d'établir le tableau suivant :

Alcène	Éthène	Propène	But-2-ène	Diméthyl-2,3-but-2-ène
v_{rel}	1	$1 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^6$

Interpréter l'évolution des valeurs des vitesses relatives.

En déduire la formule topologique du composé **B**.

3. On souhaite illustrer, à l'aide d'un exemple simple, la stéréochimie d'addition du dibrome, en milieu peu polaire, sur la double liaison. Représenter le (les) produit(s) qui résulte(nt) de l'action de Br_2 sur le (E)-pent-2-ène.

Discuter de la chiralité du (des) produit(s) obtenu(s).

4. Donner un exemple de solvant apolaire, ou peu polaire.

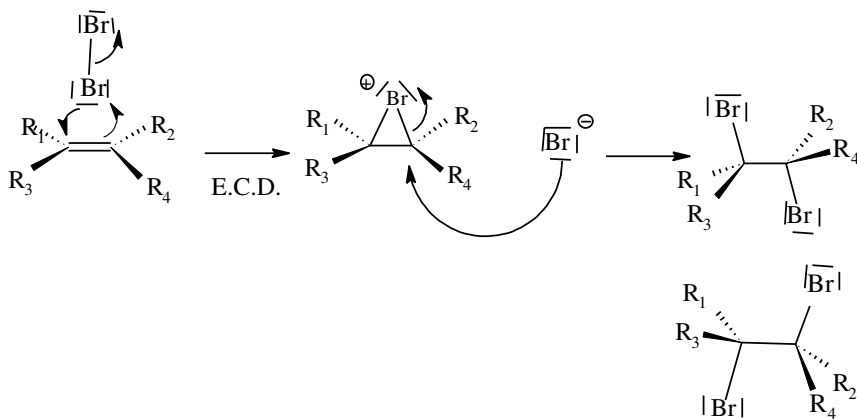
Cet exercice permet d'aborder les points suivants sur la bromation d'un alcène :

- l'effet de substituants ;
- la stéréospécificité ;
- le mécanisme.

Une mole de Br_2 réagit avec une mole de **A** : une seule double liaison va réagir avec Br_2 . La seconde question va permettre de déterminer laquelle.



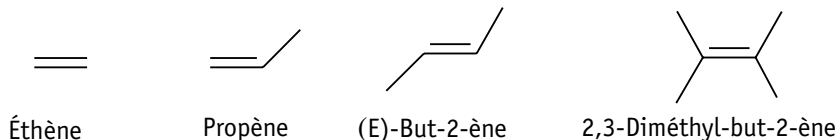
1. Le mécanisme de bromation d'un alcène est le suivant :



R_i représentent des groupes alkyl. La première étape est l'étape cinétiquement déterminante (E.C.D.) au cours de laquelle l'ion bromonium ponté est formé. Lors de la seconde étape, l'ion bromure attaque du côté opposé au pont (addition ANTI de Br_2 sur un alcène). La seconde étape confère à la réaction sa stéréospécificité.



2. Les molécules du tableau sont les suivantes :



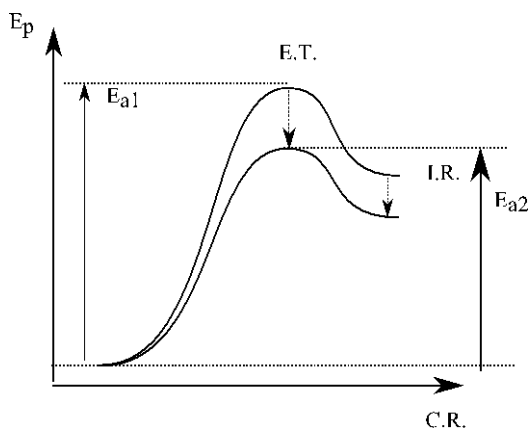
Le tableau de valeur permet de déduire que plus la double liaison est substituée par des groupes alkyl, plus la réaction sera rapide.

De façon plus générale, plus les carbones de la double liaison porte des groupes à effet inductif donneur (comme c'est le cas des groupes alkyl), plus la réaction est rapide.

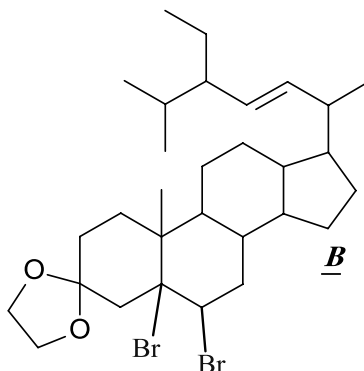


Les groupes alkyl sont des groupes à effet inductif donneur stabilisant l'ion bromonium ponté. D'après le postulat de Hammond, tout ce qui stabilise l'ion bromonium ponté stabilise l'état de transition et réduit l'énergie d'activation : la réaction est accélérée.

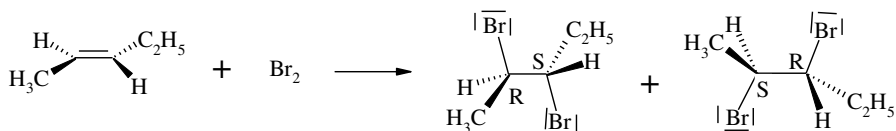
Le postulat de Hammond peut s'appliquer ici car intermédiaire réactionnel (I.R.) et état de transition (E.T.) sont proches en énergie. Le schéma ci-dessous résume la situation :



Le produit **B** est obtenu par réaction mole à mole de **A** et de Br_2 : Br_2 s'additionne sur une seule double liaison, la plus substituée d'après ce qu'on vient de voir :

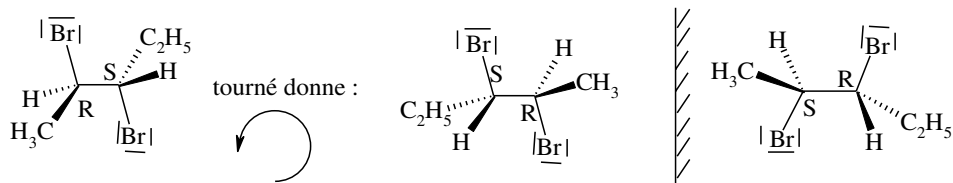


3. Faisons un bilan de la réaction de bromation qui est une addition ANTI :



Les produits obtenus sont des énantiomères puisque les configurations des carbones asymétriques s'inversent en passant de l'un à l'autre.

On aurait pu également constater que les produits obtenus sont images l'un de l'autre dans un miroir :



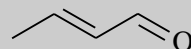
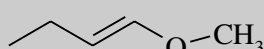
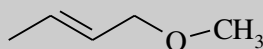
Les deux produits sont obtenus en quantités égales puisque l'ion bromure peut attaquer l'un ou l'autre des carbones portant l'ion bromonium ponté. Chaque produit est chiral mais un mélange équimolaire des deux est achiral (c'est un mélange racémique).

Un solvant apolaire est le tétrachlorométhane mais il est toxique et interdit au laboratoire. Il peut être remplacé par du trichlorométhane, peu polaire. Un autre solvant peu polaire est le cyclohexane.

Exercice 24.3. Addition de bromure d'hydrogène sur des alcènes**

L'addition ionique de bromure d'hydrogène est réalisée sur un alcène possédant 4 atomes de carbone.

1. Donner et nommer tous les alcènes possédant 4 atomes de carbone.
2. Préciser le mécanisme de l'addition de bromure d'hydrogène sur un alcène.
3. La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier.
4. Rappeler la règle de Markovnikov.
5. Pour chaque alcène de la question 1, donner les produits obtenus et préciser, s'il y a lieu, le produit majoritaire.
6. Que donne l'addition de bromure d'hydrogène sur les molécules suivantes :

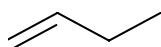


Cet exercice permet d'aborder les points suivants sur l'addition de bromure d'hydrogène sur un alcène :

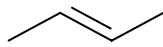
- le mécanisme ;
- l'application de la règle de Markovnikov et la conséquence sur les produits obtenus.



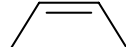
1. Nous avons 4 alcènes possédant 4 atomes de carbone :



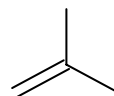
but-1-ène



(E)-But-2-ène



(E)-But-2-ène

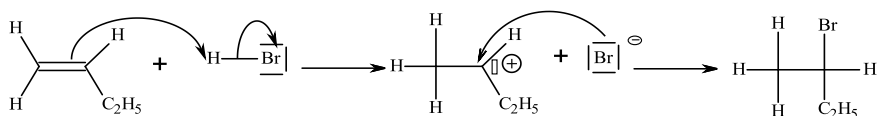


2-méthylpropène

Les diastéréoisomères Z et E correspondent à deux molécules différentes, ayant des propriétés physiques et chimiques différentes.



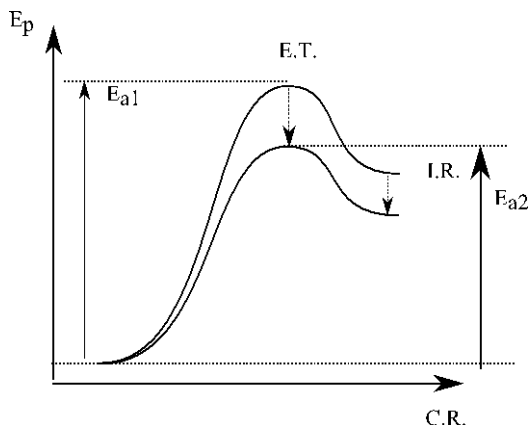
2. Le mécanisme de l'hydrobromation est le suivant (présenté ici sur le but-1-ène) :



3. La réaction n'est pas stéréosélective car on passe par un carbocation plan : l'ion bromure peut attaquer indifféremment d'un côté ou de l'autre du plan du carbocation.

4. D'après la règle de Markovnikov, le produit majoritaire est celui obtenu à partir du carbocation le plus stable.

Cette règle peut se justifier en utilisant le postulat de Hammond. La première étape est l'étape cinétiquement déterminante et est associée à un profil réactionnel du type :



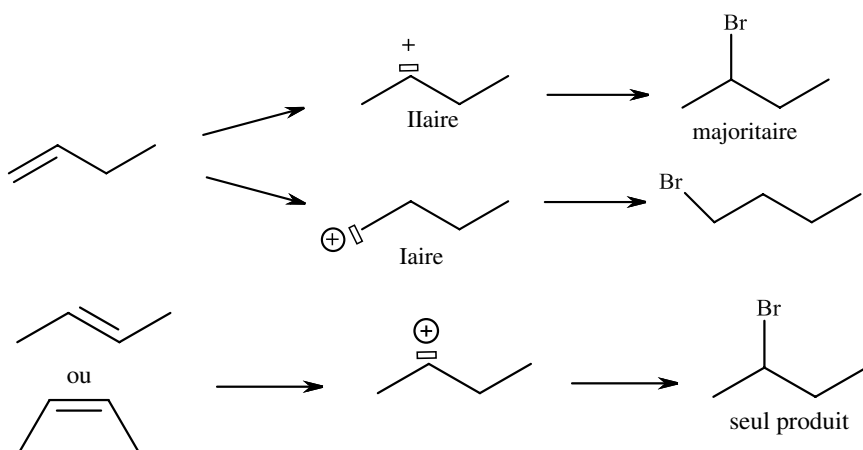
D'après le postulat de Hammond, plus l'intermédiaire réactionnel est stabilisé, plus l'état de transition associé l'est, l'énergie d'activation est alors plus faible et la réaction est plus rapide. Ici, l'intermédiaire réactionnel est le carbocation. Un carbocation est stable si :

- Il possède des formes mésomères (premier critère à vérifier car l'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif)
- Le carbone chargé positivement porte des groupes à effet inductif donneur. Ainsi un carbocation tertiaire est plus stable qu'un secondaire, lui-même plus stable qu'un primaire.

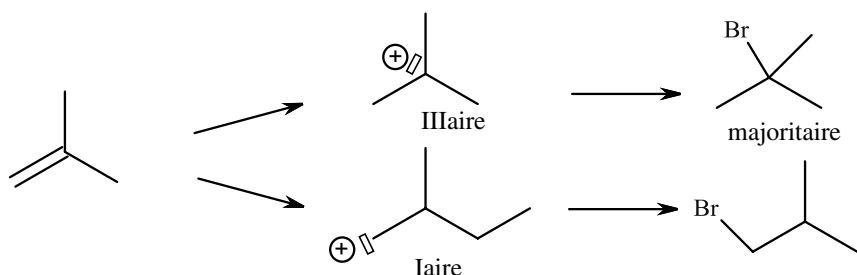
Remarque : la règle empirique de Markovnikov stipule que le produit majoritaire est celui pour lequel l'atome de brome est porté par le carbone le plus substitué. Cette règle n'est valable que si ce produit est bien obtenu à partir du carbocation le plus stable.



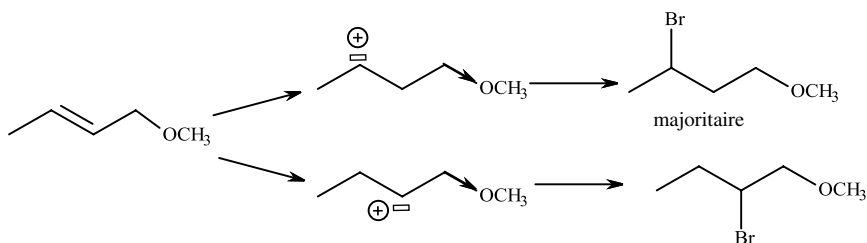
5. Le produit majoritaire est celui obtenu à partir du carbocation le plus stable. Pour chaque alcène, nous allons préciser les carbocations possibles avant de donner le produit final.



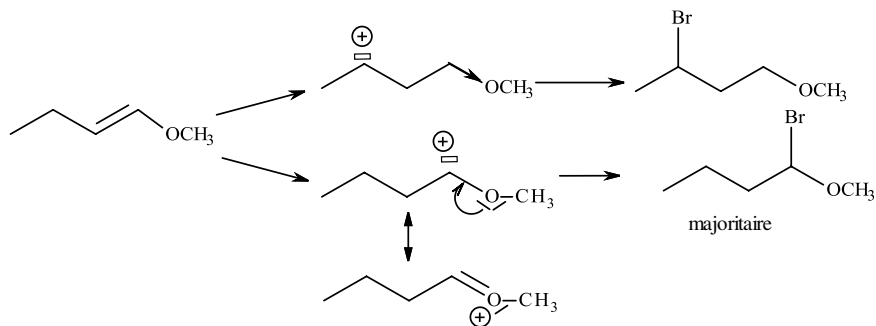
La réaction n'étant pas stéréosélective, elle n'est pas stéréospécifique, les configurations E et Z du but-2-ène vont donc donner le même produit.



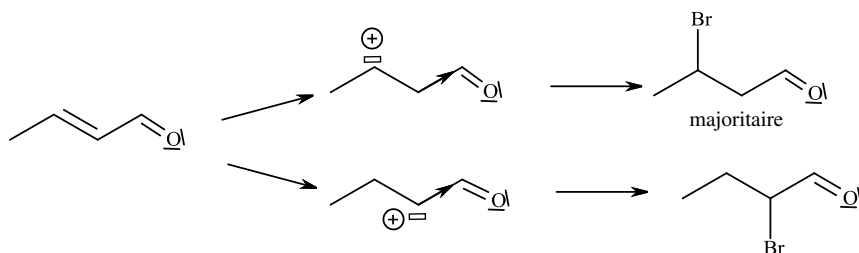
6. Comme précédemment, nous allons nous intéresser à la stabilité des carbocations en regardant tout d'abord s'il existe des formes mésomères et sinon, en regardant les effets inductifs des groupes portés par le carbone chargé positivement.



—OCH₃ est un groupe à effet inductif attracteur (dû à la présence de l'atome d'oxygène électro-négatif) déstabilisant le carbocation. Le carbocation le plus stable est donc celui qui est le plus éloigné de ce groupe.



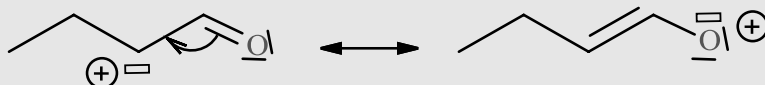
Le carbocation possédant des formes mésomères est le plus stable (même si la charge positive est proche du groupe à effet inductif attracteur).



Le groupe carbonyle $C=O$ est un groupe à effet inductif attracteur (toujours à cause de la présence d'un atome d'oxygène) et ainsi, le produit le plus stable est obtenu à partir du carbocation le plus éloigné du groupe carbonyle.



Erreur à ne pas commettre : écrire la forme mésomère suivante dans laquelle la règle de l'octet n'est pas respectée pour l'oxygène :



Exercice 24.4. Hydratation des alcènes *

L'hydratation du (Z)-3-méthylpent-2-ène, noté **A**, à température ambiante en présence d'acide sulfurique à 10 % conduit à deux produits **B** et **C**, **B** étant prioritaire.

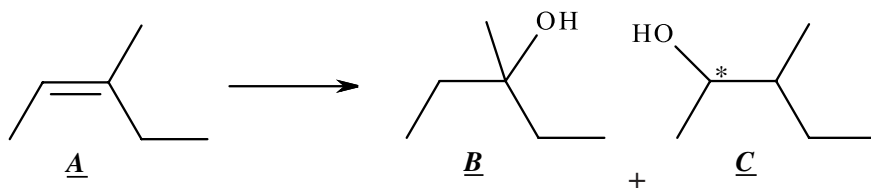
1. Donner l'équation-bilan de la réaction.
2. Proposer un mécanisme pour cette réaction en précisant le rôle de l'acide sulfurique. Expliquer les proportions relatives des produits.
3. Les composés **B** et **C** présentent-ils des stéréoisomères de configuration ? Le milieu réactionnel obtenu est-il optiquement actif ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants sur l'hydratation d'un alcène :

- le bilan ;
- le mécanisme ;
- la stéréochimie.

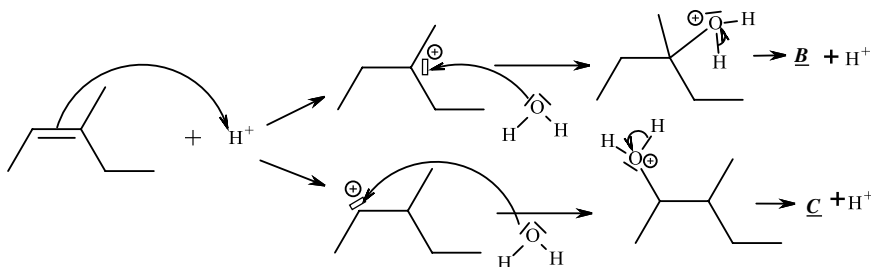


1.



Le produit **B** majoritaire est celui qui respecte la règle empirique de Markovnikov (le groupe —OH est porté par le carbone le plus substitué).

2. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur. Il permet de créer un bon site électrophile qui peut être attaqué par l'eau, mauvais nucléophile.



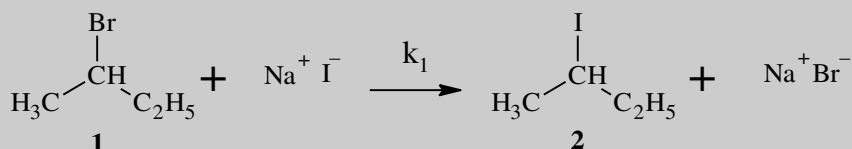
On passe par le carbocation le plus stable (carbocation tertiaire possédant davantage de groupes alkyl à effet inductif donneur).

3. **B** ne possède pas de carbone asymétrique donc il ne présente pas de stéréoisomères de configuration. **C** possède un carbone asymétrique donc présente deux stéréoisomères de configuration : *R* et *S*. Comme on passe par un carbocation plan, on obtient autant de *R* que de *S*. Le mélange final est donc achiral car il est constitué de **B**, molécule achirale et d'un mélange racémique (mélange équimolaire de deux énantiomères *R* et *S*).

Dérivés monohalogénés des alcanes

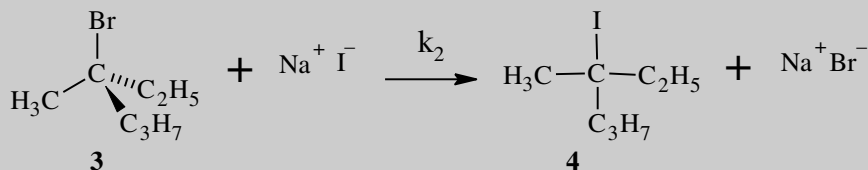
Exercice 25.1. Substitution nucléophile d'après culture scientifique 2007 *

On étudie la réaction de l'iodure de sodium (Na^+I^-) sur le 2-bromo-butane (1) dans un solvant polaire et aprotique :



1. Quel est le type de réaction impliqué ?
2. Cette réaction effectuée avec le 2-bromobutane (1) de configuration absolue (R) conduit au dérivé iodé (2) de configuration absolue (S). Écrire le mécanisme de cette réaction et préciser l'aspect stéréochimique.
3. Représenter l'état de transition de la réaction

On étudie dans un second temps la réaction de l'iodure de sodium (Na^+I^-) sur le 3-bromo-3-méthylhexane (3) en proportions équimolaires dans un solvant polaire et protique :



4. Quel est le type de cette réaction sachant que l'équation de vitesse de réaction v est de la forme : $v = k_2[\mathbf{3}]$ où k_2 désigne la constante de réaction et $[\mathbf{3}]$ la concentration molaire en 3 ?
5. Écrire le mécanisme impliqué et indiquer la géométrie de ou des intermédiaire(s) réactionnel(s). Préciser l'étape cinétiquement déterminante du mécanisme et la stéréochimie du produit final (4).
6. La réaction est-elle stéréosélective ? Justifier.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

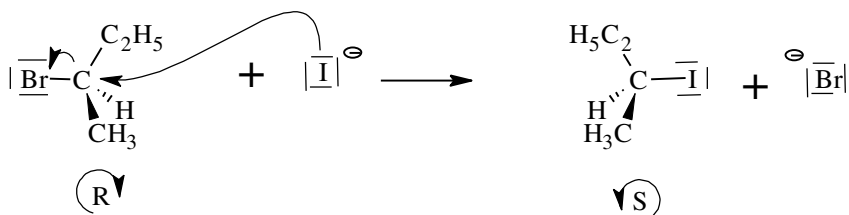
- la réaction de substitution nucléophile ;
- la détermination du mécanisme par la loi de vitesse.



1. D'après le bilan de la réaction, on remarque que l'on a substitué un atome de brome par un atome d'iode grâce aux ions iodures : il s'agit d'une substitution nucléophile.

2. La réaction de substitution nucléophile sur le composé **1** conduit à un seul et unique produit donc il s'agit d'une réaction de substitution nucléophile d'ordre 2 noté SN2.

Le mécanisme est en une étape :



La réaction se fait avec une inversion de Walden car ici le dérivé bromé **1** est optiquement actif (présence d'un carbone asymétrique).

La réaction est stéréospécifique : la configuration absolue du produit dépend de celle du réactif.

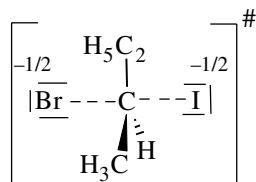
Comme on obtient uniquement comme produit un seul des deux énantiomères possibles, cette réaction est stéréosélective à 100 %.

De plus, si l'on partait de l'énantiomère de **1**, on obtiendrait l'énantiomère de **2** comme seul produit, cette réaction est donc stéréospécifique.

On peut même la qualifier d'énantiospécifique.



3. L'état de transition d'une SN2 correspond au moment où la moitié de la liaison C-Br est rompue et la moitié de la liaison est formée.



Remarque : la géométrie est de type bipyramide trigonale.



4. Cette réaction a un ordre 1 par rapport au dérivé halogéné de départ, il s'agit donc d'une substitution nucléophile d'ordre 1 noté SN1.

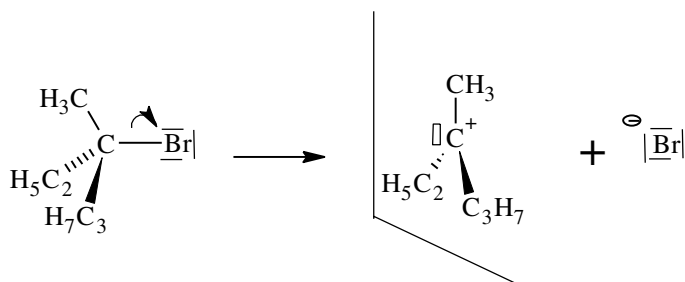
Pour une substitution nucléophile d'ordre 2 (SN2) la loi de vitesse se met sous la forme : $v = k[RX][Nu^-]$.

Si le nucléophile est en excès (comme c'est le cas si le nucléophile est le solvant), alors par dégénérescence de l'ordre, la vitesse de réaction de type SN2 adopte une loi de la forme : $v = k_{app}[RX]$. Une réaction d'ordre 1 n'entraîne pas forcément un mécanisme de type SN1.

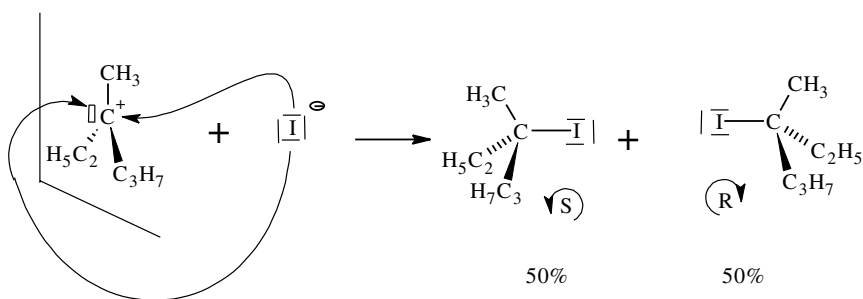


5. Le mécanisme est en deux étapes avec passage par un carbocation (intermédiaire réactionnel) :

La 1^{re} étape correspond à la rupture de la liaison C-Br, il s'agit de l'étape cinétiquement déterminante.



On obtient un carbocation plan trigonal. Il y a équiprobabilité d'attaque de l'ion iodure de part et d'autre de ce plan lors de la 2^e étape :



On obtient ainsi un mélange équimolaire de deux énantiomères, c'est un mélange racémique : le mélange final est donc optiquement inactif.

6. Le passage par un carbocation plan rend la réaction non stéréosélective donc non stéréospécifique.

Le composé **3** possède un carbone asymétrique de configuration S. Si on partait de son énantiomère, la 1^{re} étape nous conduirait au même carbocation plan et l'attaque nucléophile lors de la 2^e étape nous donnerait les deux mêmes produits dans les mêmes proportions. La réaction n'est pas stéréospécifique, elle n'est par conséquent pas stéréosélective.

Une réaction stéréospécifique est forcément stéréosélective. L'inverse est faux.

Exercice 25.2. Synthèse des thiols d'après concours général 2005 *

Les mercaptans, appelés aussi thiols, sont les analogues soufrés des alcools. La plupart ont des odeurs très nauséabondes (chou, légumes en décomposition...), néanmoins ils jouent un rôle important dans les organismes et sans exagération, on peut dire qu'aucun organisme vivant ne pourrait vivre sans thiols.

Le méthylmercaptopan (CH_3SH) ou méthanthiol est principalement utilisé comme intermédiaire de synthèse de la méthionine (acide aminé utilisé dans l'alimentation animale). L'éthylmercaptopan ($\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$) ou éthanethiol est un intermédiaire de synthèse d'insecticides et d'herbicides et peut être utilisé comme odorisant de gaz naturel afin de détecter des fuites éventuelles.

Une voie de synthèse des thiols aliphatiques est l'action de l'hydrogénosulfure de sodium (Na^+ , HS^-) en excès sur des dérivés halogénés (bromés par exemple).

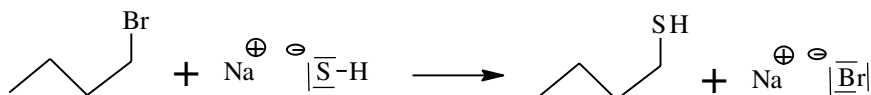
1. Écrire la réaction de synthèse du butan-1-thiol par cette voie.
2. Attribuer deux qualificatifs à cette réaction : addition, substitution, élimination, oxydation, réduction, acide-base, nucléophile, électrophile, radicalaire.
3. Quelle propriété de l'hydrogénosulfure est mise en œuvre dans cette réaction ?
4. Pourquoi utilise-t-on de l'hydrogénosulfure de sodium plutôt que du sulfure de dihydrogène ?
5. Proposer un mécanisme pour cette réaction sachant que sa cinétique est d'ordre 2.
6. Expliquer pourquoi il est nécessaire de mettre un excès d'hydrogénosulfure de sodium pour obtenir ce mercaptopan.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants sur la réaction de substitution nucléophile :

- le bilan ;
- le mécanisme $\text{S}_\text{N}2$.



1. Pour synthétiser le butan-1-thiol, on fait réagir de l'hydrogénosulfure de sodium (Na^+ , HS^-) sur le bromobutane, l'équation-bilan est :



2. D'après l'équation-bilan précédente, on constate que l'on a substitué un atome de brome par une fonction thiol par l'action du nucléophile HS^- . Cette réaction est donc une substitution nucléophile.

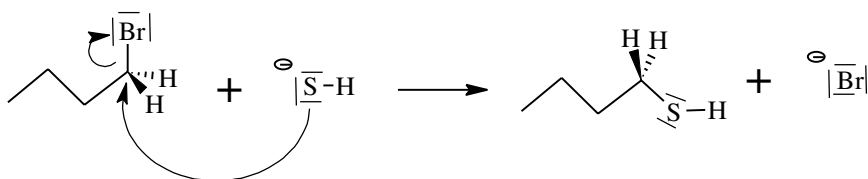
3. L'hydrogénosulfure est un amphotère (c'est la base conjuguée dans le couple $\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-$ et l'acide dans le couple $\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$) mais est également un nucléophile (présence de doublets non liants et d'une charge négative sur le soufre) ; c'est cette dernière propriété qui est mise en jeu ici.

4. On utilise de l'hydrogénosulfure de sodium plutôt que du sulfure de dihydrogène H_2S car l'anion hydrogénosulfure, en tant qu'espèce chargée, est un meilleur nucléophile que le sulfure de dihydrogène.

De plus le sulfure d'hydrogène est un gaz toxique et nocif dont la manipulation est déconseillée.

5. La cinétique de cette réaction est d'ordre 2, il s'agit d'une substitution nucléophile d'ordre 2 noté $\text{S}_\text{N}2$ (loi de vitesse : $v = k[\text{RBr}][\text{HS}^-]$).

Le mécanisme s'effectue en une étape :



Ici le dérivé bromé de départ ne possède pas de carbone asymétrique donc l'attaque du côté opposé à la liaison $\text{C}-\text{Br}$ n'est pas mise en évidence : il n'y a pas d'inversion de Walden.



6. HS^- est un meilleur nucléophile que HO^- car S est plus polarisable que O. HS^- est mis en excès car la vitesse de réaction dépend de sa concentration.

Exercice 25.3. Élimination et mécanisme E2 *

On s'intéresse au 2-chloro-3-phénylbutane. On traite le stéréoisomère de configuration (2R,3R), par de la soude dans un mélange eau-éthanol de sorte à se trouver dans les conditions d'éliminations.

1. Donner et nommer les trois produits d'élimination et préciser le produit majoritaire d'après la règle de Zaitsev.

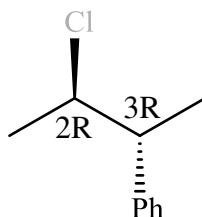
2. Expérimentalement, on obtient une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à la base et d'ordre 1 par rapport au 2-chloro-3-phénylpropane. De plus, le produit majoritaire obtenu expérimentalement n'est pas celui de la question précédente mais son diastéréoisomère. Préciser le mécanisme réactionnel.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

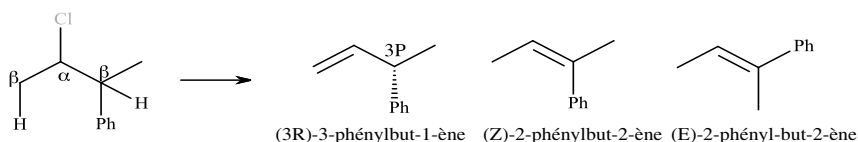
- le bilan d'une réaction d'élimination ;
- l'application de la règle de Zaitsev pour trouver le produit majoritaire ;
- le mécanisme d'élimination selon la loi de vitesse.



Pour obtenir une représentation claire pour répondre aux questions, nous allons utiliser la représentation de Cram :



1. Les produits d'élimination sont les suivants :



On enlève Br, on enlève un atome d'hydrogène H situé sur un carbone en β et on met une double liaison entre le carbone α et le carbone β .



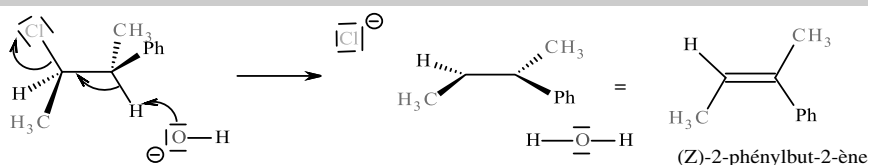
D'après la règle de Zaitsev, le produit majoritaire est le plus stable, ici le (E)-2-phénylbut-2-ène.

L'alcène le plus stable est l'alcène qui est conjugué ou qui est le plus substitué (les carbones de la double liaison font peu de liaison avec des atomes d'hydrogène) et qui possède la configuration E (qui est plus stable que la Z).



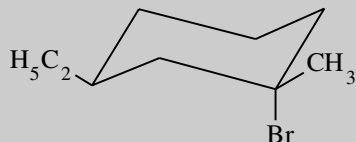
2. Expérimentalement, on obtient une loi de vitesse d'ordre 1 par rapport à la base et d'ordre 1 par rapport au 2-chloro-3-phénylpropane : il s'agit d'un mécanisme E2. De plus, le produit majoritaire obtenu expérimentalement n'est pas celui de la question précédente mais son diastéréoisomère : pour un mécanisme E2, la stéréochimie ANTI l'emporte sur la règle de Zaitsev.

Point méthode : Nous allons représenter le stéréoisomère (2R,3R) en mettant dans le plan de la feuille les liaisons qui sont rompues de sorte à bien visualiser l'élimination ANTI :



Exercice 25.4. Élimination sur un dérivé du cyclohexane d'après École de l'Air 2002 *

Soit le composé A suivant :



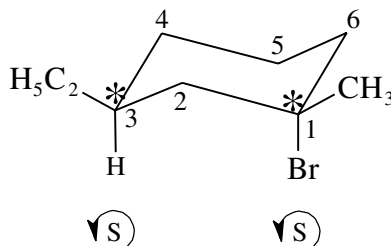
1. Préciser la configuration absolue du (ou des) carbone(s) asymétriques. Nommer ce composé.
2. On fait réagir A avec le méthanol. On obtient alors un mélange équimolaire de deux composés J_1 et J_2 de formule brute : $C_{10}H_{20}O$.
 - a) Représenter ces composés.
 - b) Discuter du pouvoir rotatoire du mélange.
3. On fait cette fois réagir A avec de la soude. Plusieurs réactions sont en compétition elles conduisent aux produits de formule respective : C_9H_{16} et $C_9H_{18}O$. Discuter des réactions en jeu et des produits obtenus.
4. M est le produit obtenu en substituant à A le groupement éthyle par le groupement tertibutyle et le groupement méthyle par un hydrogène. N est l'isomère de M où le brome et le groupement tertibutyle sont en position syn.
 - a) Représenter N et M .
 - b) Expliquer pourquoi M réagit environ 500 fois plus vite avec l'ion tertibutylate $(CH_3)_3CO^-$ que l'isomère N pour une réaction de type E_2 .

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la réaction de substitution nucléophile ;
- la réaction d'élimination.



1. Le composé A possède deux carbones asymétriques. D'après les règles CIP on obtient :

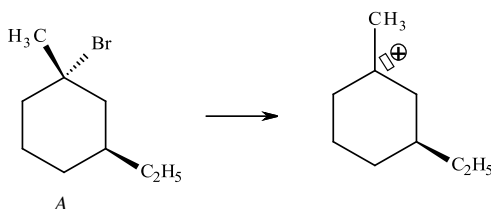


C_1^* : $Br > C_2 > C_6 > CH_3$ et C_3^* : $C_2 > C_4 > C_2H_5 > H$.

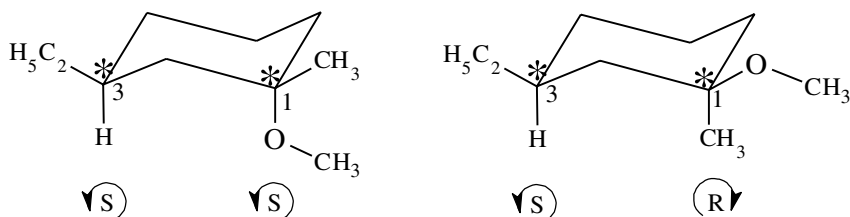
Le composé A est le (1*S*,3*S*)-1-bromo-3-éthyl-1-méthylcyclohexane.

2. La formule brute de A est $C_9H_{17}Br$. La formule brute des produits est $C_{10}H_{20}O$. On constate qu'un atome de brome a été remplacé par CH_3O . On a donc une réaction de substitution nucléophile dans laquelle le méthanol joue le rôle d'un nucléophile. Dans la mesure où l'on obtient deux produits, il s'agit d'un mécanisme de type $SN1$.

Le carbocation formé par la rupture de la liaison C–Br est un carbocation tertiaire stabilisé par les effets inductifs donneurs des groupes alkyls. Cela favorise la réaction de type $SN1$. Dessinons le carbocation en passant dans la représentation de Cram (qui permet de mieux représenter le carbocation plan) :



a) Les produits obtenus sont :



C_1^* : $OCH_3 > C_2 > C_6 > CH_3$, C_3^* conserve la même configuration (il n'est pas concerné par la réaction).

b) On obtient donc deux diastéréoisomères le (1S,3S) et le (1R,3S). Par conséquent le mélange possède un pouvoir rotatoire.



Il ne faut pas répondre mécaniquement à cette question qu'il y a racémisation, il faut regarder à chaque fois les relations entre les produits. La réaction passe par un carbocation localement plan et du fait de l'équiprobabilité d'attaque on obtient 50 % de chaque composé mais un seul carbone asymétrique est concerné par cette modification (celui portant la liaison C–X).

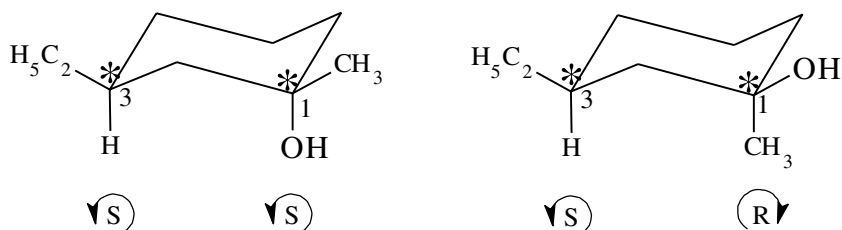
Si la molécule a un seul carbone asymétrique, on obtient un couple d'énantiomère. Si la molécule a plusieurs carbones asymétriques, on obtient des diastéréoisomères.



3. La soude a une double réactivité : c'est à la fois une base et un bon nucléophile. Le produit $C_9H_{18}O$ correspond à la substitution de Br par OH.

Comme nous l'avons vu précédemment le passage par un carbocation est favorable (carbocation tertiaire stabilisé) donc on peut envisager une réaction de substitution nucléophile d'ordre 1 S_N1 .

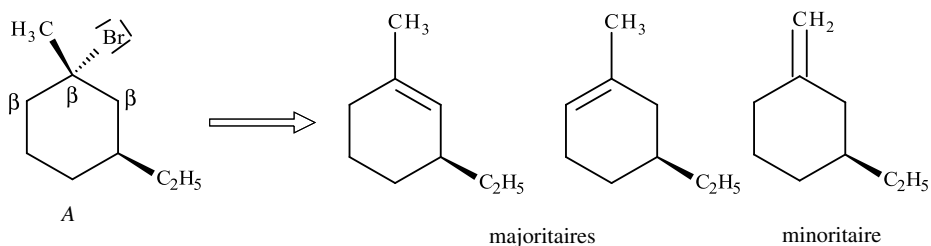
Par analogie avec la question 2.a, pour la réaction de type S_N1 les produits L sont deux diastéréoisomères:



C_1^* : $OH > C_2 > C_6 > CH_3$. C_3^* conserve la même configuration (il n'est pas concerné par la réaction).

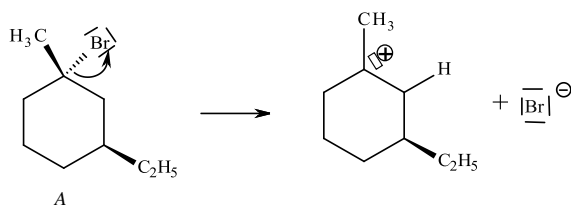
Le produit $C_9H_{18}O$ possède deux insaturations : le cycle et une fonction alcène ici. On envisage alors une réaction d'élimination de type E_1 .

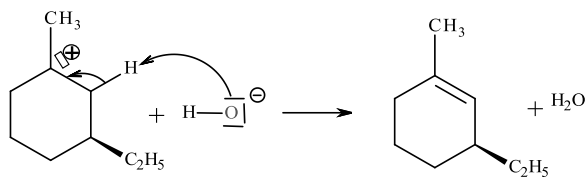
Les produits de formule brute C_9H_{16} ont les formules développées suivantes :



On obtient deux alcènes pareillement substitués : on a deux produits majoritaires.

Comme le mécanisme E_1 n'est pas stéréospécifique, il est préférable d'utiliser la représentation de Cram pour le décrire.





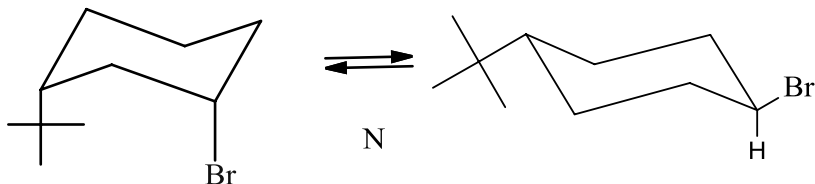
La molécule étant cyclique seul l'alcène de configuration *Z* est possible (tension de cycle trop grande avec l'alcène *E*).



4. a) Les composés *M* et *N* ont pour formule :

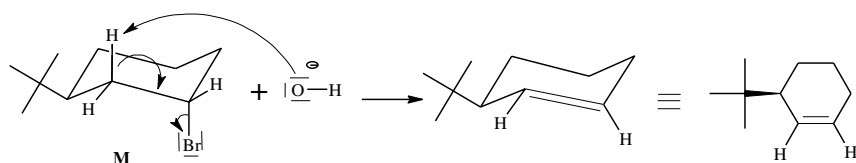


Le composé *N* ci-dessus n'est pas le conformère le plus stable, car pour un composé dérivé du cyclohexane le conformère le plus stable est celui ayant les plus gros substituants en position équatoriale donc pour le composé *N* il s'agit du conformère suivant (obtenu par inversion chaise-chaise) :

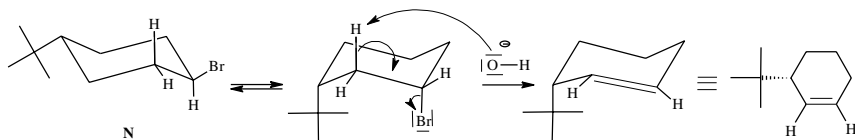


b) L'élimination de type E_2 est une anti-élimination : la liaison $C_\beta - H$ et la liaison $C_\alpha - Br$ sont en position antiparallèle (pour un cycle : sur deux positions axiales adjacentes) et le mécanisme est concerté.

Pour le composé *M* on a donc :



Pour le composé *N* on remarque que sur le conformère le plus stable l'hydrogène en β et le brome ne sont pas en antiparallèle. Comme il y a très peu de conformère en anti, la vitesse de réaction est moindre.



Aldéhydes et cétone

Exercice 26.1. Test des aldéhydes et cétones. Extrait G2E 2003*

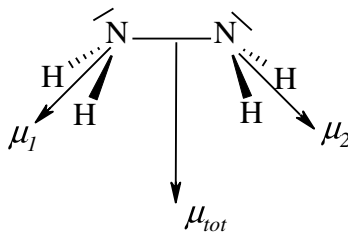
La propanone réagit avec une solution de 2,4-DNPH (2,4-dinitrophénylhydrazine) pour donner un précipité jaune-orangé de 2,4-dinitrophénylhydrazone.

1. L'hydrazine a pour formule $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$. Prévoir la géométrie V.S.E.P.R. de l'hydrazine sachant que cette molécule est polaire.
2. Donner la formule semi-développée de la 2,4-DNPH.
3. Pour réaliser ce test, faut-il verser quelques gouttes de 2,4-DNPH dans un tube à essai contenant environ 2 mL d'acétone ou faut-il verser quelques gouttes d'acétone dans un tube à essai contenant environ 2 mL de 2,4-DNPH ? Justifier la réponse.
4. Écrire l'équation de la réaction de formation de la 2,4-dinitrophénylhydrazone.
5. Donner le mécanisme de formation de la 2,4-dinitrophénylhydrazone.

Cet exercice permet de voir en détail le test caractéristique des aldéhydes et cétone par la 2,4-DNPH.



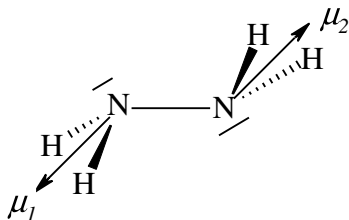
1. Le schéma de Lewis de l'hydrazine est le suivant :



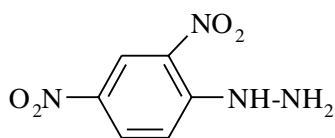
Les atomes d'azote sont de géométrie pyramide trigonale. La molécule est polaire à condition que les paires libres soient en position SYN.

Le vecteur moment dipolaire d'une liaison s'oriente de l'atome le plus électronégatif (charge négative) vers l'atome le moins électronégatif (charge positive). Ici, les vecteurs $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ représentent la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons N-H. Le moment dipolaire total est la somme $\vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$.

Par ailleurs, la géométrie suivante est possible mais ne convient pas car les vecteurs moments dipolaires s'annulent :



2. La 2,4 – DNPH est la molécule suivante :



On peut s'aider de l'énoncé qui donne le nom de 2,4 – DNPH : 2,4-dinitrophénylhydrazine et la formule de l'hydrazine : l'hydrazine est portée par le carbone 1 du noyau phényl et on ajoute deux groupes nitro $-\text{NO}_2$ sur les carbones 2 et 4.



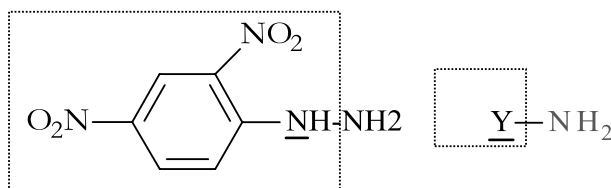
3. On verse quelques gouttes d'acétone dans un tube à essai contenant environ 2 mL de 2,4 – DNPH. Si l'on fait l'inverse, l'hydrazone est formée dans un excès d'acétone, qui est un très bon solvant des molécules organique : il n'y a donc pas de précipité !

L'acétone est le nom courant utilisé pour la propanone. L'hydrazone précipite à condition qu'elle soit insoluble dans le solvant utilisé.

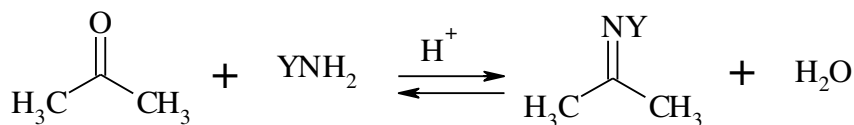
Dans le tube à essai, on met un mélange de 2,4 – DNPH, d'acide sulfurique et de méthanol (solvant couramment utilisé et pourtant très toxique, il faut donc se placer sous hotte aspirante). L'hydrazone formée, composé organique, n'est pas soluble dans le méthanol, qui a les mêmes propriétés que l'eau. La prise du point de fusion de l'hydrazone est caractéristique de l'aldéhyde ou de la cétone employée (1^{re} caractérisation de ces molécules au XIX^e siècle).



Pour la suite, nous simplifions l'écriture de la 2,4 – DNPH :

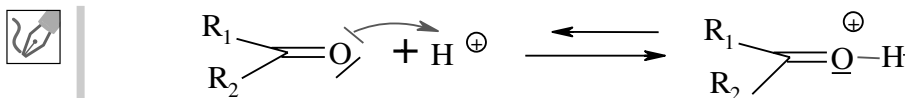


4. L'équation s'écrit :

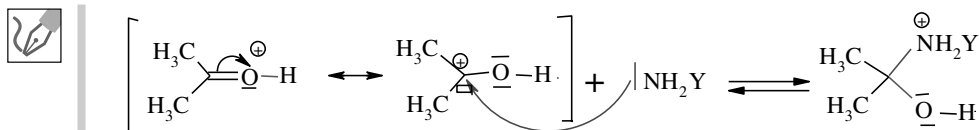


5. Le mécanisme est le suivant :

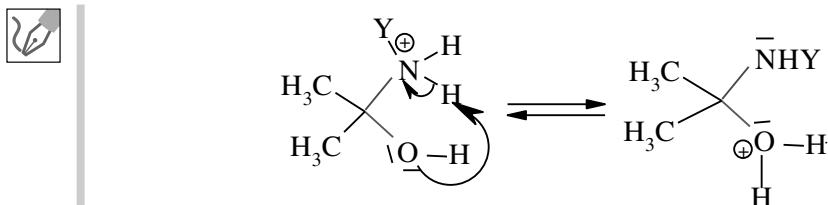
Le catalyseur acide permet d'augmenter le caractère électrodéficient du carbone du carbonyle :



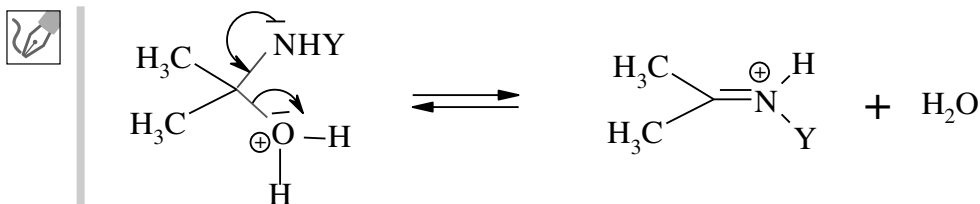
Le nucléophile attaque le site électrophile :



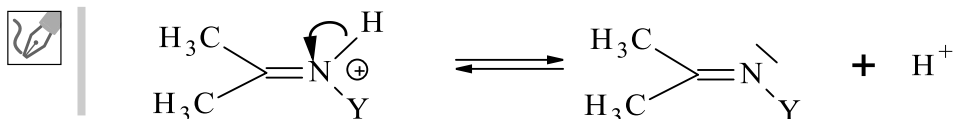
Réaction acido-basique intramoléculaire (prototropie) permettant de former $-\text{OH}_2^+$, qui est un bon groupe partant :



Départ du bon groupe partant :



Régénération du catalyseur :



Exercice 26.2. Cétalisation. D'après Agro Vêto 2004 *

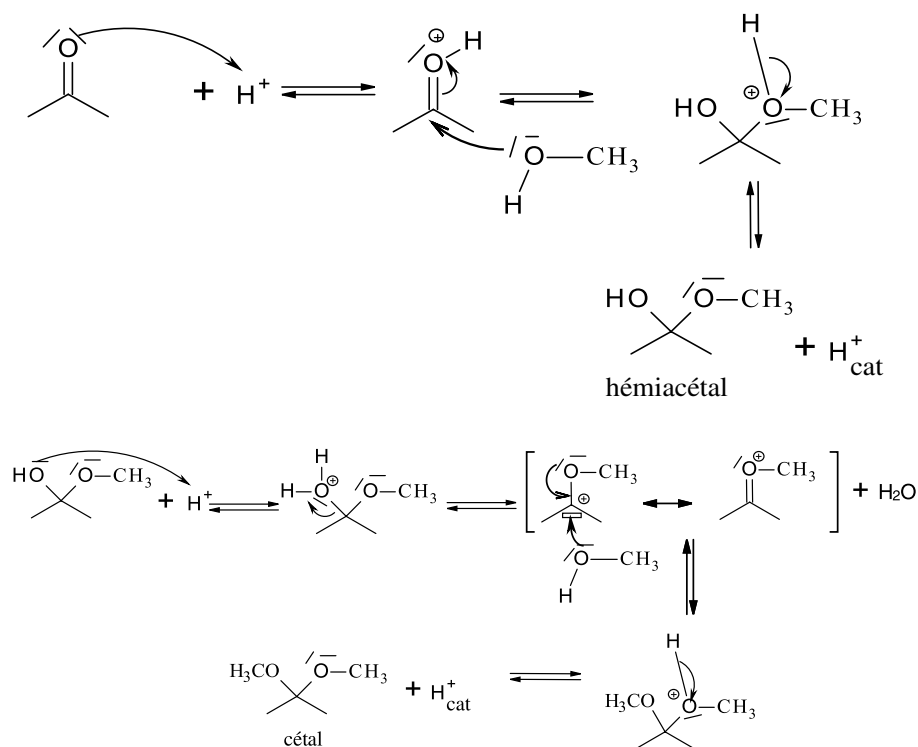
1. Rappeler l'équation-bilan de la réaction entre la propanone et le méthanol en excès. Proposer un mécanisme pour cette réaction, en milieu acide.
2. Donner la formule semi-développée du produit cyclique obtenu par réaction entre la propanone et le (Z)-but-2-ène-1,4-diol, en milieu acide.
3. Cette réaction est-elle possible à partir du (E)-but-2-ène-1,4-diol ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

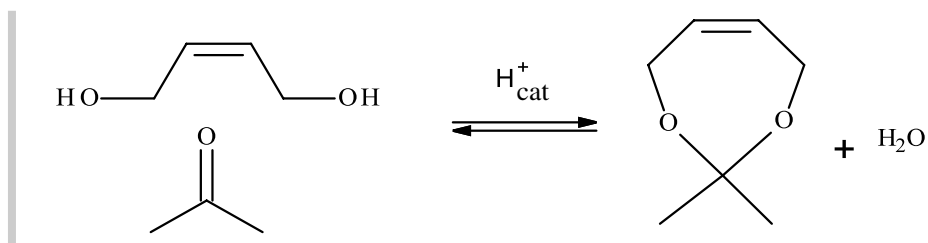
- la réaction de cétalisation ;
- la protection de fonction à partir d'un diol.



1. Le mécanisme de la réaction entre la propanone et le méthanol en milieu acide est le suivant :



2. La réaction entre la propanone et le (Z)-but-2-ène-1,4-diol en milieu acide est aussi une réaction de cétalisation dont le bilan est :

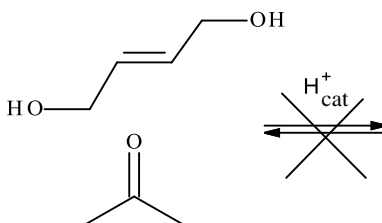


Cette réaction est utilisée pour protéger la fonction carbonyle. Pour la déprotéger (c'est-à-dire pour que l'équilibre se déplace en faveur des réactifs), il faut opérer en milieu acide avec un excès d'eau.

L'équilibre est en faveur des réactifs. Pour le déplacer en faveur des produits, on peut utiliser un montage de Dean Stark dont le principe sera vu en deuxième année.



2. À partir du (E)-but-2-ène-1,4-diol, la réaction est impossible, les deux fonctions alcool sont trop éloignées pour former un cycle non tendu :



Exercice 26.3. Cétolisation, crotonisation, hydrogénation *

La propanone réagit en milieu alcalin pour former un cétole *A* ; ce dernier est ensuite déshydraté en *B* (produit majoritaire) ; enfin *B* est hydrogéné en 4-méthylpentan-2-one, notée *C*.

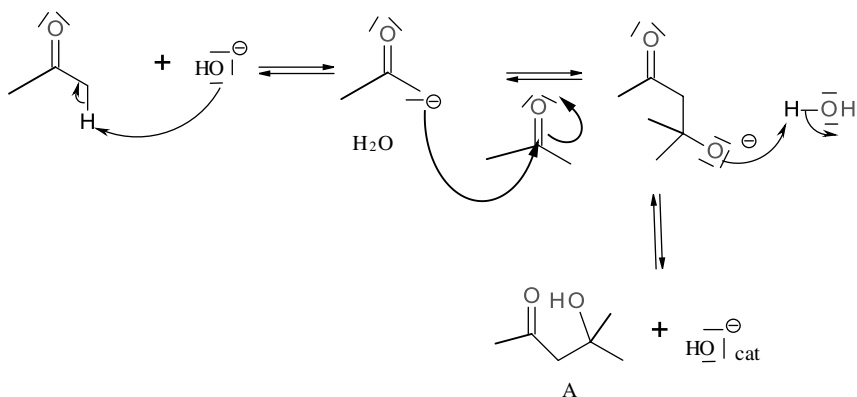
1. Préciser le mécanisme de la cétolisation de la propanone. Nommer le cétole *A*.
2. La réaction de cétolisation est en faveur des réactifs. Quel appareil peut-on utiliser pour rendre la réaction en faveur des produits ? Expliquez brièvement son fonctionnement.
3. Quels sont les produits possibles lors de la déshydratation de *A* ? Pourquoi *B* est-il obtenu préférentiellement ? Nommer *B*.
4. Préciser le mécanisme de passage de *A* à *B*.
5. L'hydrogénation de *B* conduit à la 4-méthylpentan-2-one. Proposer une série de réactions pour passer de *B* à *C* en précisant les réactifs nécessaires et les conditions opératoires (présence d'un catalyseur, réactif en excès...)

Cet exercice permet d'aborder les réactions suivantes :

- la céto-lisation ;
- la crotonisation ;
- l'hydrogénation.



1. Le mécanisme de la céto-lisation de la propanone est le suivant :



Le céto-l A se nomme : 4-hydroxy-4-méthylpentan-2-one.

2. Pour déplacer la céto-lisation en faveur des produits, nous pouvons faire appel à l'appareil de Soxhlet qui s'insère entre le ballon et le réfrigérant dans un montage à reflux.

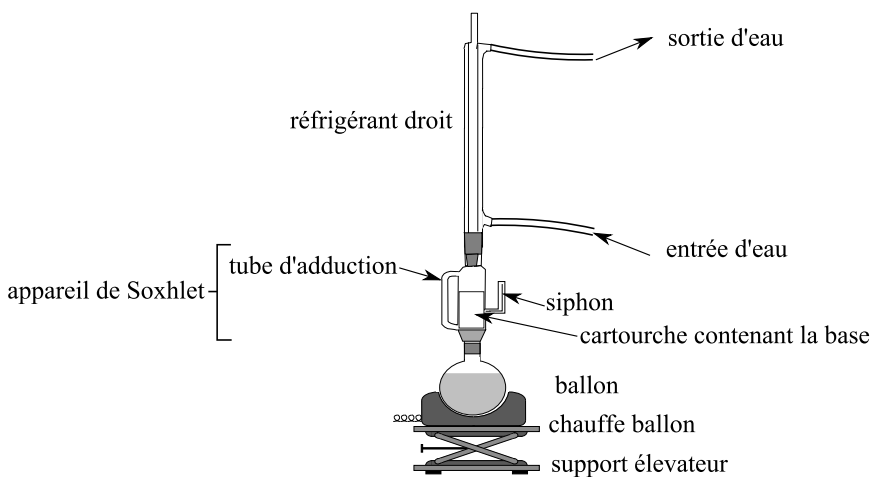


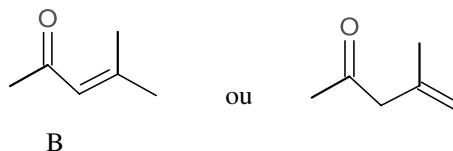
Figure 1

Il est composé une cartouche poreuse contenant une base (de l'hydroxyde de baryum en général car insoluble dans l'acétone).

La propanone est un composé volatile, qui sous forme de vapeur entre en contact avec l'hydroxyde baryum basique. Dans la cartouche a lieu la réac-

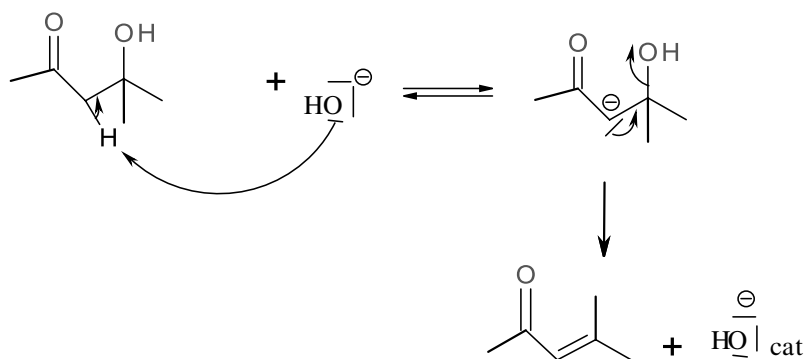
tion de céto-lisation. Le céto-l formé est peu volatil, il retombe dans le ballon par un système de siphon et quitte ainsi le milieu réactionnel : la réaction est déplacée dans le sens de la formation du céto-l.

3. Les produits possibles lors de la déshydratation de *A* sont les suivants :



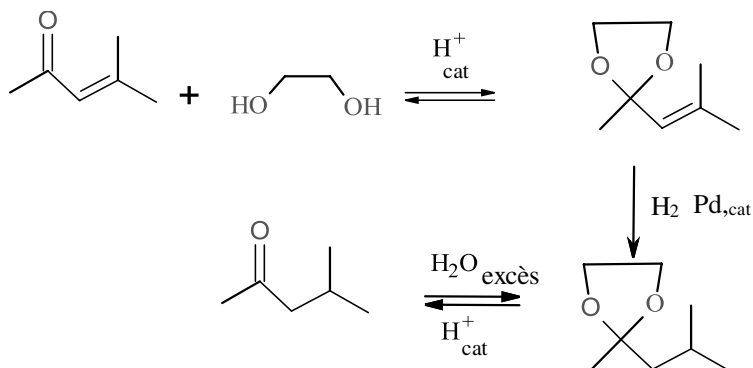
B est obtenu préférentiellement car la double liaison C = C est conjuguée à la double liaison C = O et est plus substituée. C'est l'alcène le plus stable. Le nom de *B* est 4-méthylpent-3-én-2-one.

4. Le mécanisme de passage de *A* à *B* est le suivant :



Il s'agit d'une crotonisation (mécanisme de type E1cb, élimination de type 1 avec passage par un carbanion)

5. L'hydrogénation est une réaction qui s'effectue en présence de dihydrogène et d'un catalyseur, par exemple le palladium. Or, *B* possède deux fonctions susceptibles d'être hydrogénées : l'alcène et l'aldéhyde. Cette dernière ne devant pas être modifiée, nous faisons au préalable une protection de fonction. On propose donc d'effectuer la série de réaction suivante :



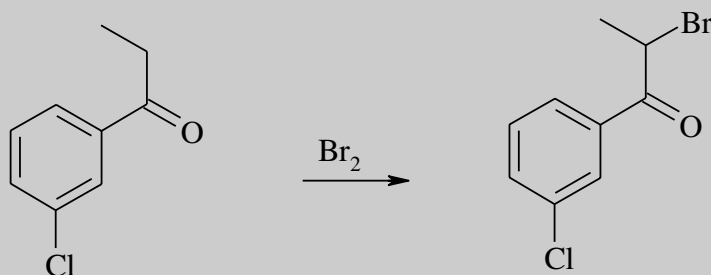
Exercice 26.4. Dépendance et sevrage tabagique. D'après G2E 2008***

Synthèse du Bupropion (Zyban®), utilisé dans le sevrage tabagique :

Le Bupropion® a été mis en vente en 1985 par la société Glaxo-Wellcome comme antidépresseur sous le nom de Welbutrin. Son efficacité dans le sevrage tabagique a été ensuite mise en évidence ; il est commercialisé depuis 1997 pour ce traitement sous le nom de Zyban.

On se propose d'étudier une synthèse mise au point par Daniel Perrine (J. Chem. Ed., Nov. 2000)

On réalise dans une première étape la bromation de la m-chloropiophénone dans le dichlorométhane CH_2Cl_2 :



m-chloropiophénone

La m-chloropiophénone présente un équilibre de tautomérie céto-énolique entre sa forme cétone et sa forme énol.

1. Représenter l'équation de la réaction traduisant cette tautomérie.
2. L'énolisation peut être catalysée par un acide ou par une base. Donner le mécanisme de cette énolisation dans le cas d'une catalyse acide.

On s'intéresse désormais à la réaction de bromation de la m-chloropiophénone.

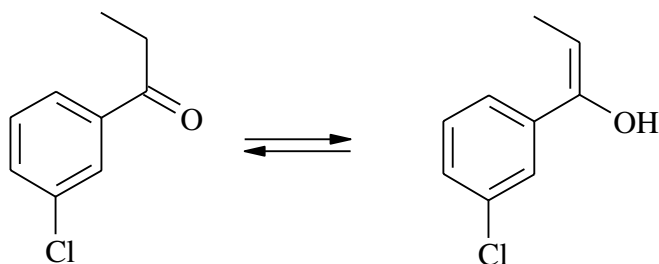
3. Proposer un mécanisme pour cette réaction sachant que dans un premier temps, l'énol est formé puis il attaque Br_2 pour donner un carbocation qui donne ensuite le produit et du bromure d'hydrogène.
4. Quand on verse le dibrome dans le milieu réactionnel, on observe la formation de petites bulles. Quelle est la nature de ces bulles ? En déduire pourquoi la bromation est lente au début, puis s'accélère ensuite.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

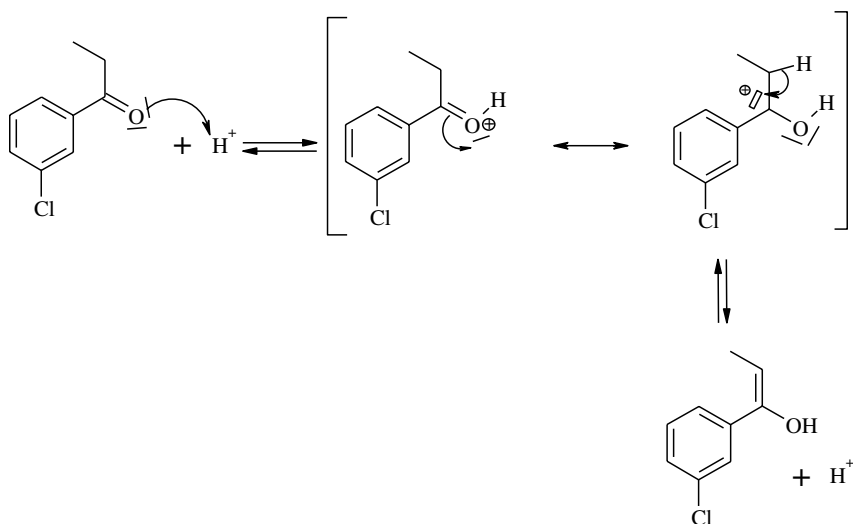
- l'équilibre céto-énolique ;
- la bromation d'une cétone.



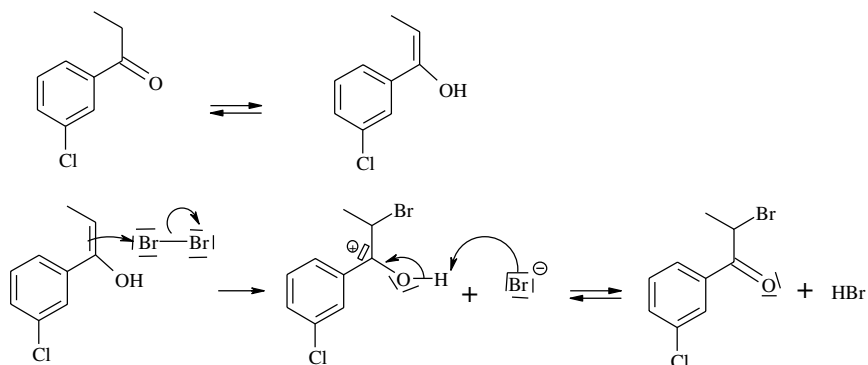
1. L'équilibre tautomérique est le suivant :



2. Le mécanisme dans le cas d'une catalyse acide est le suivant :



3. Le mécanisme que l'on peut proposer est le suivant :



La formation d'énol s'effectue sans catalyseur : l'énoncé ne mentionne pas la présence d'espèces acide.

L'étape suivante ressemble à la première étape de bromation d'un alcène. D'après l'énoncé, un carbocation est formé, on ne fait donc pas intervenir une espèce de type ion bromonium ponté. La seconde étape est une réaction acido-basique.

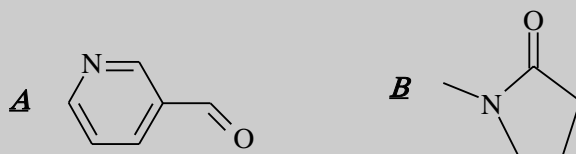


4. Les bulles sont des bulles de HBr. La bromation est lente puis s'accélère : cela suggère une autocatalyse. Effectivement, le produit HBr formé est acide et permet donc de catalyser l'équilibre cétoénolique du départ.

Exercice 26.5. Dépendance et sevrage tabagique.

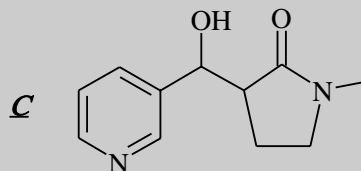
Extrait G2E 2008***

La synthèse de la nicotine peut être réalisée à partir de la 3-formylpyridine **A** et de la N-méthylpyrrolidone **B**.



1. La N-méthylpyrrolidone **B** présente un caractère légèrement acide. Justifier cette acidité.
2. La molécule de 3-formylpyridine **A** présente-t-elle la propriété d'aromaticité ? Justifier votre réponse.

En présence d'éthanolate de sodium, ces deux composés réagissent mole à mole pour donner, après hydrolyse acide, le composé **C** suivant :

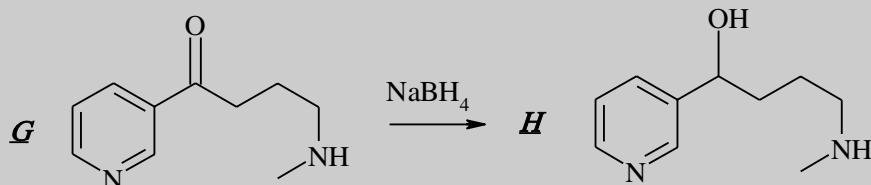


3. Donner la formule de l'éthanolate de sodium. Quel est son rôle ?
4. Quel nom attribue-t-on à ce type de réaction ?
5. Proposer un mécanisme pour cette suite réactionnelle.
6. Expérimentalement, on peut mélanger **A** avec l'éthanolate de sodium, puis ajouter goutte à goutte le composé **B** ou mélanger le composé **B** avec l'éthanolate de sodium, puis ajouter goutte à goutte le composé **A**. Quelle méthode est à privilégier pour obtenir le meilleur rendement ?

Le composé **C** réagit ensuite avec le dioxyde de manganèse MnO_2 . On obtient le composé **D** de formule brute $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$.

7. Comment peut-on qualifier cette réaction ?
8. Représenter la formule semi-développée du produit **D** obtenu.

Par une suite de réactions non étudiées ici, on obtient le composé **G** qui est ensuite transformé dans l'éthanol en composé **H** selon le schéma réactionnel suivant :



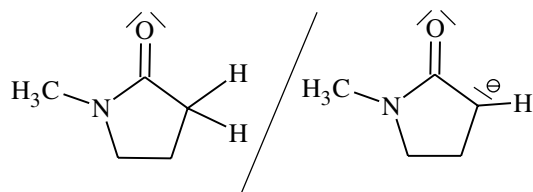
9. Comment peut-on qualifier la réaction permettant de passer de **G** à **H** ?
 10. Donner le mécanisme de cette réaction.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

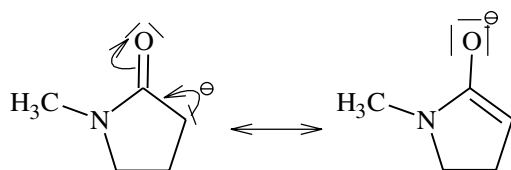
- l'utilisation de réactions de condensation (type aldolisation, céto-lisation, condensation croisée) pour former des liaisons C-C ;
- une réaction de réduction de la fonction carbonyle.



1. Montrons que la base conjuguée de **B** est particulièrement stable.

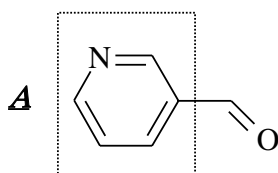


Cette question a été traitée dans l'exercice 17.2. On en redonne ici une réponse succincte.



La base conjuguée est stabilisée par mésomérie. **B** présente bien un caractère légèrement acide.

2. **A** possède une partie plane cyclique contenant $4 \times 2 + 2$ électrons délocalisables. D'après la règle de Hückel, **A** est une molécule aromatique.



On ne raisonne que sur la partie cyclique de **A** (pyridine). On ne compte pas les liaisons de la fonction aldéhyde qui sont à l'extérieur du cycle.



3. L'éthanolate de sodium est : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$, Na^+ . Il joue le rôle de base et pourra réagir avec **B**.

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$ est la base conjuguée de l'éthanol $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$.

L'ion éthanoate est CH_3COO^- , base conjuguée de l'acide éthanóique CH_3COOH .



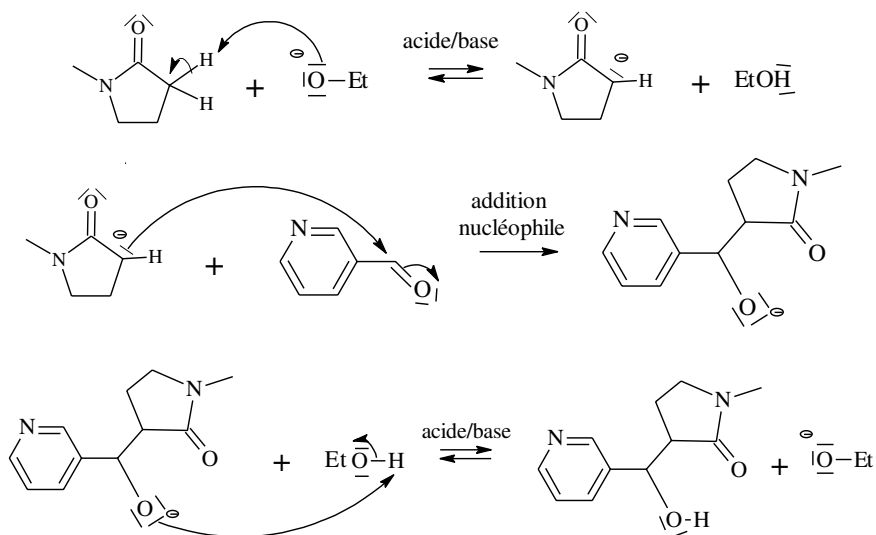
4. La réaction permettant d'obtenir **C** est une réaction de condensation croisée.

Une aldolisation (cétolisation) est une réaction entre deux aldéhydes (cétones) identiques qui conduit à la formation d'une liaison C–C.

Une condensation croisée est une réaction entre deux composés différents et conduit à la formation d'une liaison C–C.



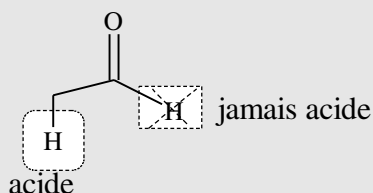
5. Le mécanisme est le suivant :



6. Si l'on mélange **B** avec de l'éthanolate de sodium, on forme l'anion issu de **B** qui peut réagir sur une autre molécule de **B**, entraînant la formation d'un produit indésirable (résultant de la condensation de **B** sur lui-même).

En revanche, si au départ **A** est mélangé avec l'éthanolate, aucune réaction n'est possible puisque l'aldéhyde n'a pas d'hydrogène acide.

L'hydrogène acide d'un aldéhyde est celui situé sur le carbone en α .



Lorsque l'on ajoute une goutte de **B**, **B** forme l'anion qui réagira avec **A**, espèce très majoritaire dans le milieu.

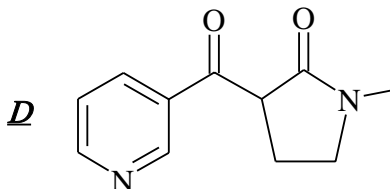
Il est donc préférable de mélanger **A** avec l'éthanolate de sodium, puis ajouter goutte à goutte le composé **B**.

7. La réaction de passage de **C** à **D** est une réaction d'oxydation de la fonction alcool en cétone.

On peut appuyer le raisonnement en comptant le nombre d'insaturations. Le composé **D** de formule brute $C_{11}H_{12}N_2O_2$ a le même nombre d'insaturations que $C_{11}H_{10}$. On le compare à $C_{11}H_{24}$ et on constate qu'il possède donc 7 insaturations. Le composé **C** possède 6 insaturations.

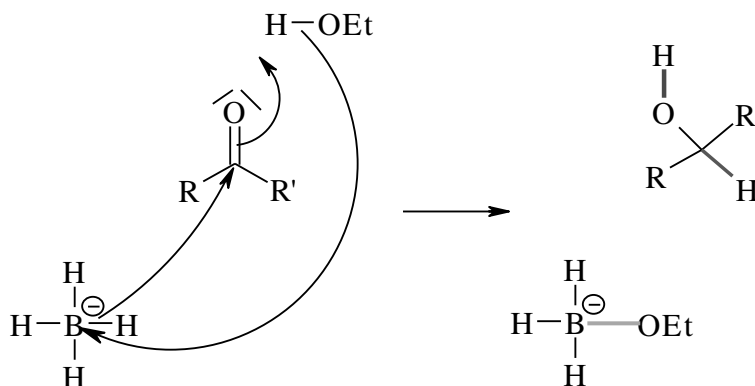


8. Le produit **D** obtenu est donc :

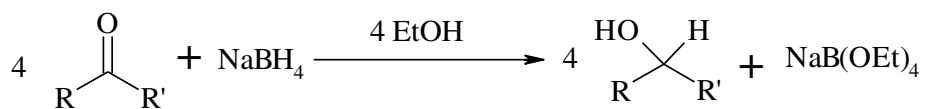


9. La réaction de passage de **G** à **H** est une réaction de réduction de la fonction cétone en fonction alcool.

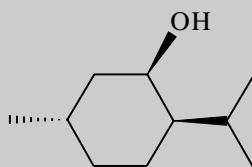
10. Le mécanisme fait intervenir le solvant :



Le borohydrure de sodium peut réduire 4 fonctions cétone. Le bilan de la réaction est :



Exercice 27.1. Réactions autour du menthol. D'après ENSTIM 1997*



A

L'alcool **A**, stéréoisomère du menthol, se transforme en dérivé halogéné sous l'action de l'acide bromhydrique. On obtient un unique produit **B**.

1. Écrire le mécanisme de cette réaction sur le propan-2-ol dans les conditions écrites ci-dessus.
2. Lorsque cette réaction est effectuée sur un cyclohexanol, quelle doit être la position du groupe hydroxyle pour que la réaction puisse se produire ? Justifier à l'aide d'un dessin en perspective où le cyclohexanol adopte la conformation chaise.
3. Dessiner **B** en représentation de Cram.
4. En milieu basique, on réalise une élimination sur **B** dans des conditions telles que la vitesse de réaction dépend de la concentration en base et de celle en **B**. On obtient un seul alcène, à l'exclusion de tout autre. Expliquer ce résultat, et donner la formule de l'alcène obtenu.
5. Obtiendrait-on le même résultat si l'élimination était réalisée dans des conditions où la vitesse ne dépend que de la concentration en **B** ? Justifier.

Cet exercice permet de voir les points suivants :

- la formation d'un dérivé halogéné à partir d'un alcool ;
- la formation d'alcène à partir d'un dérivé halogéné.

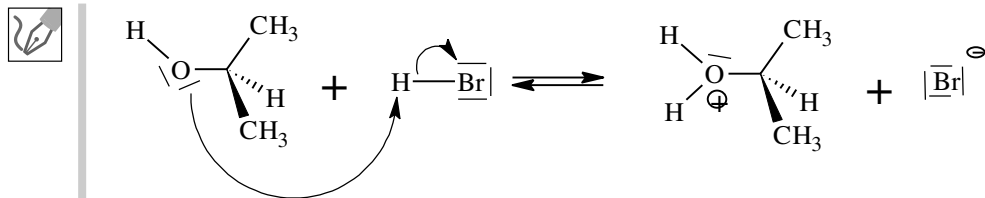
L'acide bromhydrique est : $\text{H}-\overline{\text{Br}}$



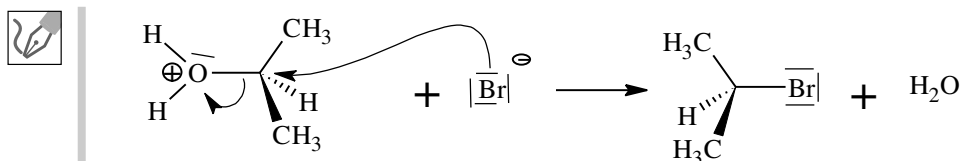
1. On substitue la fonction alcool par un atome d'halogène grâce à $\text{H}-\text{Br}$ et on obtient un unique produit : la réaction de substitution suit donc un on a donc une $\text{S}_{\text{N}}2$ (précédé d'une étape d'activation).

Le mécanisme de formation est le suivant :

Réaction acido-basique au cours de laquelle un bon groupe partant $-\text{OH}_2^+$ est formé :



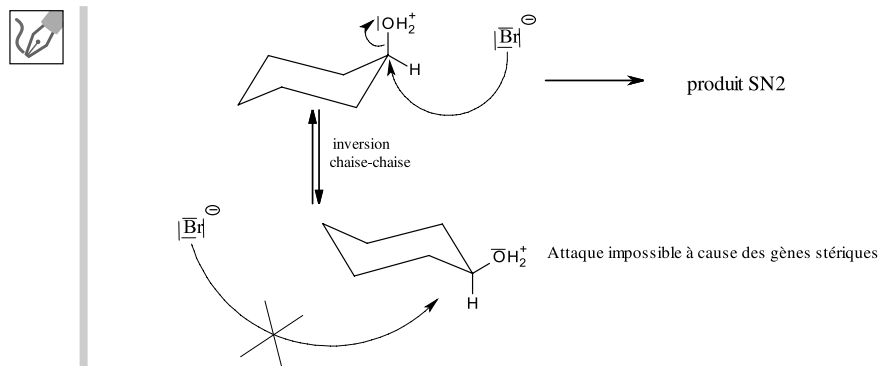
Réaction de $\text{S}_{\text{N}}2$:



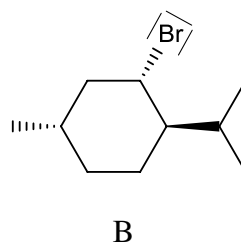
2. D'un point de vue stéréochimique, la réaction de $\text{S}_{\text{N}}2$ se déroule avec l'attaque du nucléophile en anti de la liaison qui se rompt.

Pour le cyclohexanol, la seule conformation chaise envisageable pour avoir une $\text{S}_{\text{N}}2$ est celle où la fonction alcool est en position axiale.

On raisonne directement sur l'intermédiaire où un bon groupe partant $-\text{OH}_2^+$ a été formé :



Le dérivé bromé obtenu à partir de **A** est obtenu suite à une attaque de l'ion bromure du côté opposé à la liaison $\text{C}-\text{OH}$. Le composé **B** est donc le suivant :



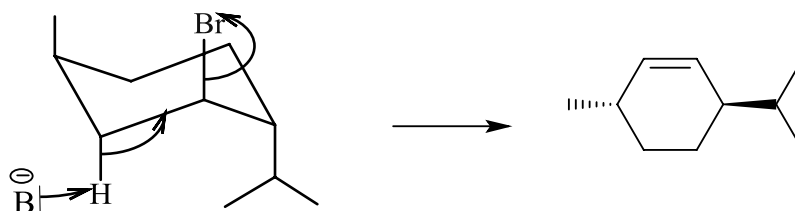
Le carbone portant la fonction alcool est asymétrique, l'inversion de Walden est réalisée.



3. La vitesse de réaction dépend de la concentration en base et de celle en **B** donc l'élimination est de type E_2 . C'est une anti-élimination. D'un point de vue stéréochimique, les liaisons intervenant dans ce mécanisme concerté doivent en être en position anti.

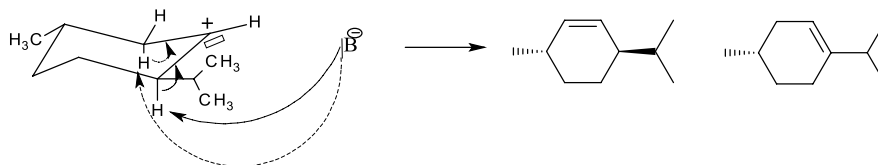
Pour **B**, la seule conformation chaise envisageable pour avoir une E_2 est celle où le brome est en position axiale.

Il n'existe alors qu'un seul hydrogène en anti (hydrogène en position axiale situé sur un carbone β), on obtient donc :

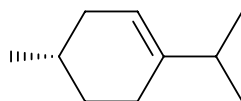


4. La vitesse ne dépend que de la concentration en **B**. On envisage donc un mécanisme de type E_1 .

La première étape est la formation d'un carbocation localement plan et comme il y a des hydrogènes sur chaque carbone β on peut obtenir deux alcènes :

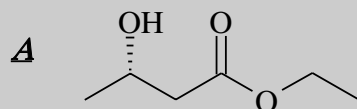


D'après la règle de Zaitsev, le produit obtenu est l'alcène le plus stable, ici le plus substitué :



On remarque ainsi que lorsqu'une élimination suit un mécanisme de type E_1 , le caractère ANTI de l'élimination l'emporte sur la règle de Zaitsev.

Exercice 27.2. Synthèse du sulcatol. Extrait Agro Vété 2003 *

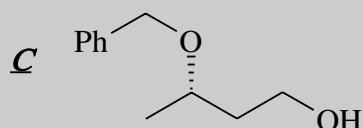


L'alcool **A** est traité par de l'hydrure de sodium NaH : il se produit un dégagement gazeux. On ajoute ensuite du chlorophénylméthane (chlorure de benzyle) au mélange réactionnel et on isole ainsi le produit **B** ne contenant plus de fonction alcool.

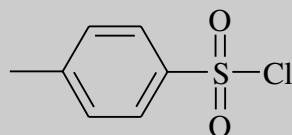
1. Quelle est la nature du dégagement gazeux lors de la réaction entre l'hydrure de sodium et l'alcool **A** ?

2. Quelle est la formule semi-développée du produit **B** ? Proposer un mécanisme pour sa formation. Quel est le sous-produit inorganique de cette réaction ?

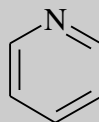
Le composé **B** est ensuite traité par le tétrahydruroaluminat de lithium (LiAlH_4) pour conduire à l'alcool **C** après hydrolyse.



L'alcool **C** est traité par du chlorure de tosylo en présence de pyridine pour conduire au composé **D**.



chlorure de tosylo



pyridine

3. Quelle est la formule semi-développée de **D** ?

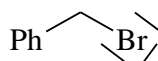
4. **D** est mis à réagir avec du bromure de sodium. Quel produit **E** obtient-on ? Préciser le mécanisme.

Quel est l'intérêt de l'étape **A** → **B** ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la formation d'un alcoolate puis d'un étheroxyde ;
- la réaction d'un alcool avec Ts-Cl pour former un bon groupe partant ;
- la notion de protection de fonction.

Le chlorophénylméthane est :



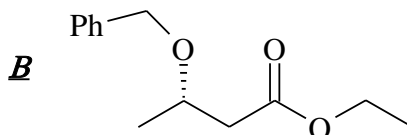


1. L'hydrure de sodium, base forte, réagit avec l'alcool pour former l'alcoolate et l'acide conjugué des ions hydrure, le dihydrogène gazeux.

Le mécanisme est demandé dans la question suivante. On ne le précise donc pas ici.



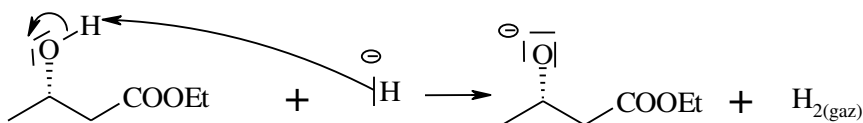
2. Le produit **B** obtenu est :



NaH se dissocie en Na^+ et H^- .

B est formé selon une synthèse de Williamson dont le mécanisme est le suivant :

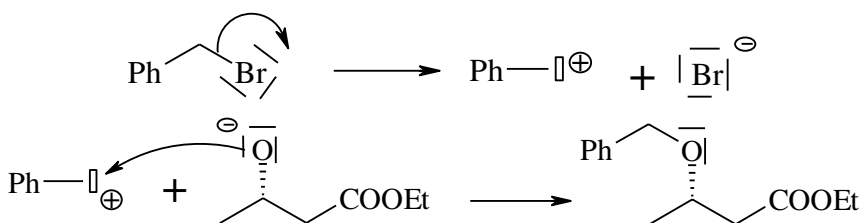
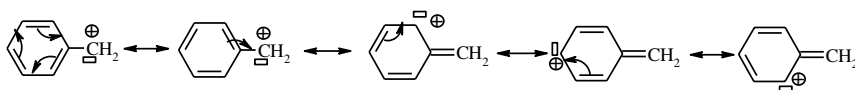
Formation de l'éthanolate par réaction acide/base :



Lorsqu'un mécanisme est demandé, il est inutile de détailler la molécule. On peut se contenter de donner la partie qui réagit ou comme c'est le cas ici, simplifier la partie qui ne réagit pas.



L'éthanolate agit sur le dérivé bromé selon un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ car le carbocation est stabilisé par mésomérie.

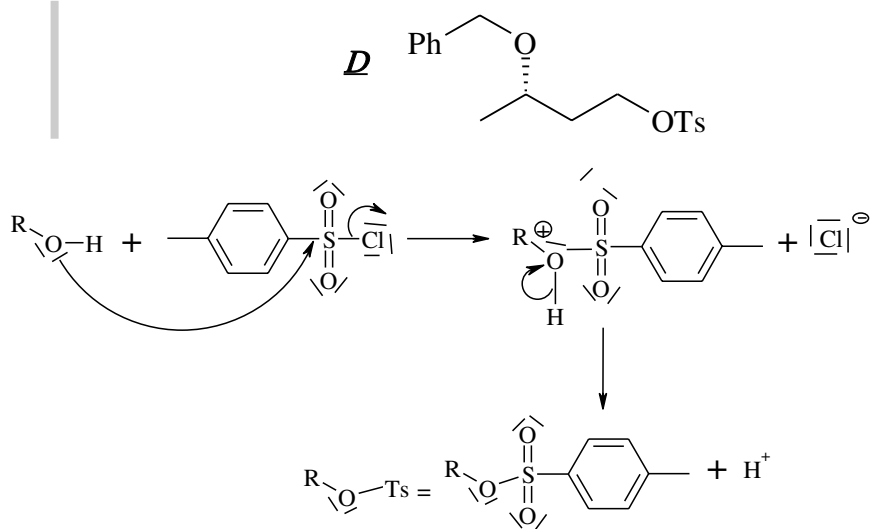


L'hydrure de sodium fournit des ions Na^+ , la substitution nucléophile donne Br^- .

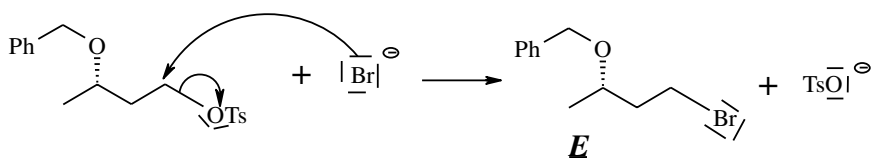


Le sous-produit minéral formé est NaBr.

3. Le chlorure de tosylo réagit avec l'alcool pour former un bon groupe partant. En notant Ts - Cl le chlorure de tosylo, le composé **D** obtenu est :

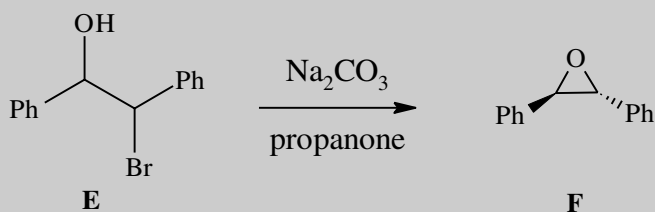


4. Le composé **D** possède un bon groupe partant –OTs. Il est attaqué par les ions bromure, nucléophile, par une réaction suivant un mécanisme S_N2 car le carbone portant le nucléofuge (groupe partant) est primaire.



5. Le passage de **A** à **B** est une protection de fonction qui évite que la fonction alcool du début soit attaquée par les ions Br⁻.

Exercice 27.3. Synthèse d'un époxyde. D'après Olympiades Internationales de Chimie 2007 *



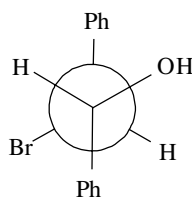
1. Représenter en projection de Newman un conformère stable du (1R,2S)-2-bromo-1,2-diphényléthanol. La réponse sera justifiée.
2. Expliquer pourquoi les ions carbonate, base moyenne en solution aqueuse, sont susceptibles de déprotoner le composé **E** en solution dans la propanone.

3. Proposer un mécanisme pour la transformation de *E* en *F*.
4. Justifier enfin la rapidité de la transformation de *E* en *F*, en dépit de la formation d'un cycle très tendu.

Dans cet exercice, on s'intéresse à la réactivité d'une molécule possédant deux sites réactifs : une fonction alcool et une partie de type « dérivé bromé ».



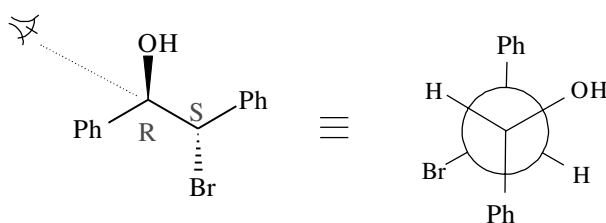
1. La représentation en projection de Newman du (1*R*, 2*S*)-2-bromo-1,2-diphényléthanol est la suivante :



En effet, d'après les règles de Cahn Ingold Prelog
 C_1^* : OH > C₂ > Ph > H et C_2^* : Br > C₁ > Ph > H.

Point méthode : Pour obtenir la représentation de Newman, on dessine directement une représentation de Newman de la molécule en mettant les substituants au hasard puis il faut vérifier que les bonnes configurations sont obtenues. Si ce n'est pas le cas, il suffit d'échanger deux substituants.

On peut aussi représenter tout d'abord le composé en représentation de Cram (en attribuant les bonnes configurations), puis on réalise la projection de Newman selon l'axe C₁ – C₂ :

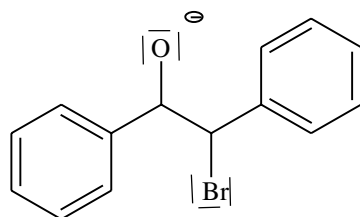


Surtout ne pas prendre de conformère éclipsée (instable) car on demande un conformère stable.



Cette conformation décalée anti est stable car dans toutes les autres conformations les interactions gauches entre les phényles ou entre les phényles, OH et Br sont défavorables (gêne stérique).

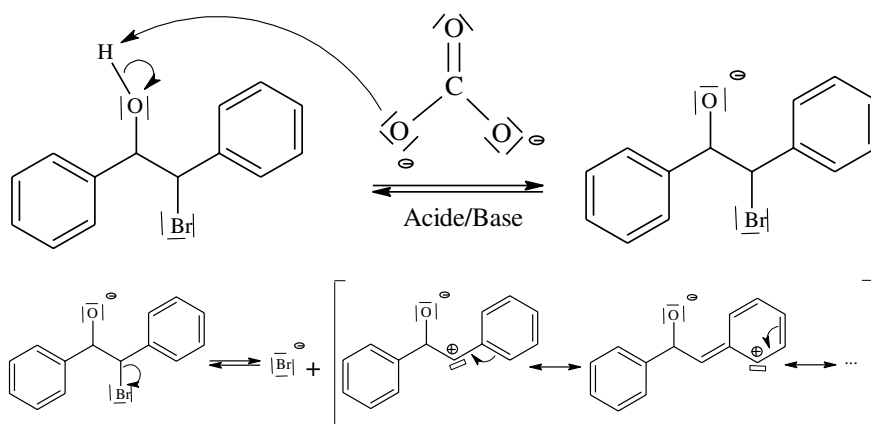
2. Pour justifier l'acidité relative du composé *E* on va raisonner sur sa base conjuguée. Revoir le point méthode de l'exercice 17.2.



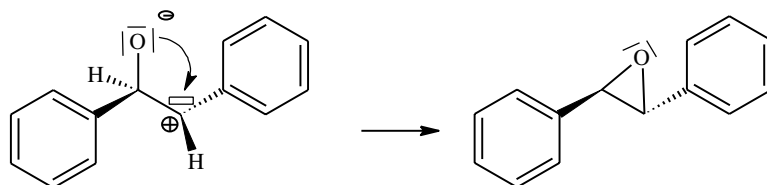
L'anion alcoolate formé subit les effets inductifs attracteurs des groupes phényl et du brome qui tendent à diminuer sa charge négative et à le stabiliser, donc l'acide est plus fort qu'un alcool aliphatique et son pK_a est plus petit ($pK_a < 16$), ce qui explique que les ions carbonates ($pK_a = 10,3$) sont suffisants pour le déprotoner.

3. Pour passer de *E* à *F*, on passe par une réaction de substitution nucléophile intramoléculaire. Il s'agit d'une synthèse de Williamson intramoléculaire.

Le dérivé halogéné est primaire mais le carbocation potentiellement formé est stabilisé par mésomérie donc on peut envisager un mécanisme de type S_N1 .

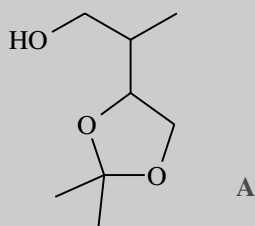


Le carbocation étant plan, la seule conformation envisageable pour la fin de la réaction est celle où les deux phényles sont de chaque côté (moins de répulsion stérique).

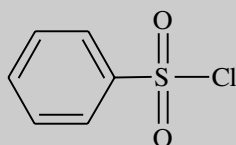


4. On s'intéresse à la rapidité de la réaction donc à la vitesse de l'étape cinétiquement déterminante qui est la formation du carbocation. D'après le postulat de Hammond, tout ce qui stabilise le carbocation (ici les formes mésomères) stabilise l'état de transition diminue l'énergie d'activation de la réaction et augmente la vitesse. Ainsi, la structure du produit final (cycle à trois chaînons très tendu) n'a aucune influence.

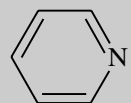
Exercice 27.4. Synthèse d'un précurseur de l' α -multistriatine 2. D'après Agro-Véto 2004*.



- Nommer les fonctions organiques portées par A.
- Donner le mécanisme de la formation du produit C obtenu par traitement de A par le chlorure de tosyle (abrégié Ts-Cl) en présence de pyridine.



Chlorure de tosyle



Pyridine

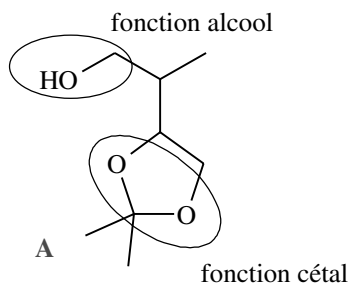
- Le produit C est mis à réagir avec de l'iodure de sodium pour donner le composé D. Quelle est la formule semi-développée de D ? Par quel type de mécanisme est-il obtenu ici ? Justifier.
- Quel est l'intérêt du passage par le produit C ?
- On introduit peu à peu de la pentan-3-one dans une solution (dans le tétrahydrofurane, THF) de diisopropylamide de lithium (LDA, base très forte que l'on notera B^-, Li^+) en excès, à basse température. Indiquer la formule semi-développée de l'anion organique E^- ainsi obtenu et donner l'équation-bilan de cette réaction.
 - Quelle réaction risquerait de se produire si on introduisait au contraire le diisopropylamide de lithium dans un excès de pentan-3-one ?
 - On introduit ensuite, goutte à goutte et toujours à basse température, une solution de D dans le THF dans la solution contenant E^- . Indiquer la formule semi-développée du produit F ($C_{13}H_{24}O_3$) ainsi obtenu et donner le mécanisme de cette réaction.

Cet exercice permet de voir les points suivants :

- l'utilisation du chlorure de tosyloyle ;
- l'alkylation à l'aide d'énolates.



1.



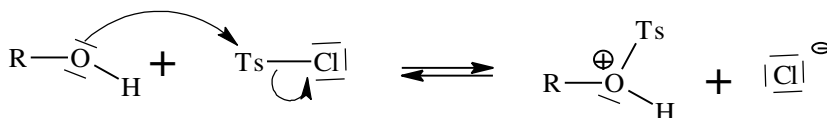
A appartient à la famille des hydroxycétals.



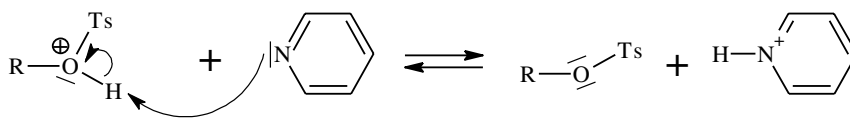
2. La molécule A possède une fonction cétal qui permet la protection d'un diol (ou d'une fonction carbonyle). Cette fonction cétal est chimiquement inerte sauf en milieu acide où l'on peut réaliser l'hydrolyse du cétal pour régénérer le diol.

La réaction avec le chlorure de tosyloyle a lieu avec la fonction alcool libre. Pour simplifier l'écriture du mécanisme A sera notée R – OH.

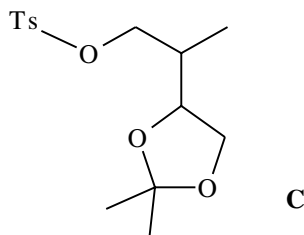
La 1^{re} étape consiste en une substitution nucléophile sur Ts – Cl :



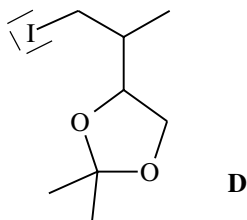
La 2^e étape est une réaction acido-basique avec la pyridine (base faible de $pK_a = 5,2$)



On obtient le produit C de formule :



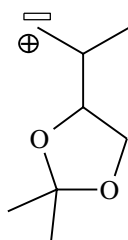
3. En présence d'ions iodures on va avoir une réaction de substitution nucléophile sur le groupe tosylate et on obtient un dérivé iodé **D** de formule :



Le carbone portant le groupe tosylate est primaire donc le mécanisme est de type SN_2 .

Point méthode : Dès que l'on a une réaction de substitution nucléophile, il faut toujours se demander s'il s'agit d'un mécanisme de type SN_1 ou SN_2 . Pour cela il faut réfléchir sur la stabilité du carbocation potentiellement formé.

Le carbocation potentiellement formé serait un carbocation primaire sans aucune stabilisation (effet électronique ou mésomère).



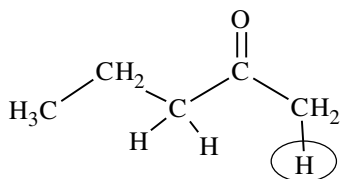
Par conséquent on a une réaction de type SN_2 .



4. Le passage par **C** permet de transformer l'alcool en $-OTs$ qui est un bon groupe partant rendant ainsi la substitution nucléophile aisée et avec un bon rendement de conversion.

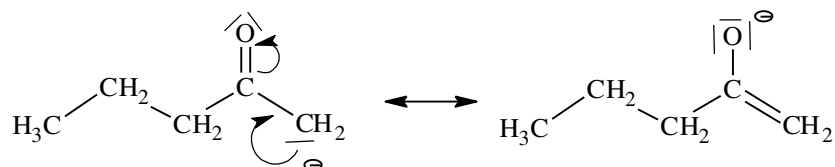
5. a) La pent-3-one possède des hydrogènes sur le carbone en α de la fonction cétone, elle est donc potentiellement énolisable sous l'action d'une base très forte.

Dans la mesure où l'on opère ici à basse température et en présence d'une base très encombrée (LDA) on est sous contrôle cinétique, le LDA ira arracher l'hydrogène le plus accessible.

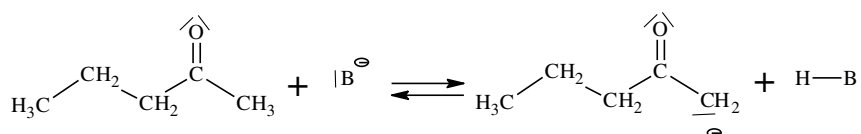


H en α le plus accessible

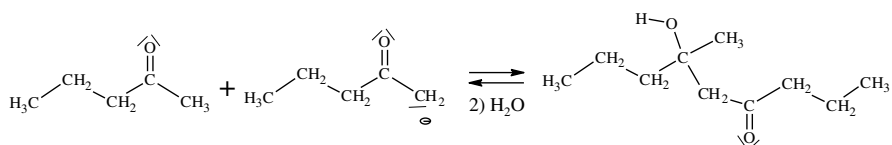
Ici on obtient donc le carbanion E^- suivant (stabilisé par mésomérie) :



selon l'équation-bilan :



b) Si on introduit le LDA dans un excès de pent-3-one, le carbanion E^- peut réagir avec la pent-3-one selon une réaction de cétylisation dont le bilan est :

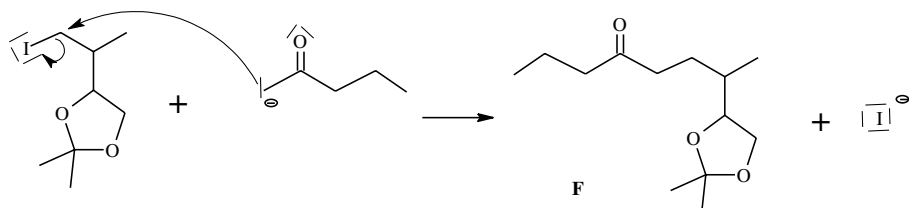


c) La carbanion E^- est un nucléophile puissant et on va avoir une substitution nucléophile sur le dérivé iodé **D**.

On applique le même raisonnement qu'à la question 3 dans la mesure où le carbocation potentiellement formé serait identique.

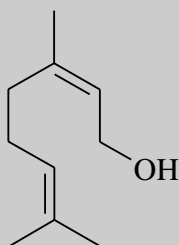


On a une réaction de type $\text{S}_{\text{N}}2$.



Exercice 27.5. Déshydratation du nérol. Extrait Agro Vêto 2008 **

Le nérol est un monoterpène naturel, de formule topologique :



On réalise le mode opératoire suivant :

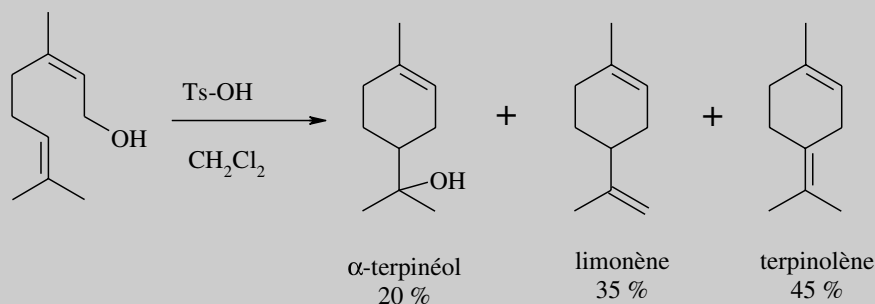
Dans un ballon de 50 mL, on introduit 200 mg de nérol, 10 mL de dichlorométhane (CH_2Cl_2) et 45 mg d'acide paratoluènesulfonique monohydraté (noté TsOH, H_2O). On agite le milieu à température ambiante pendant une heure.

On introduit alors 25 mL d'une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium (NaHCO_3).

On place le mélange réactionnel dans une ampoule à décantier, on extrait la phase organique avec 2 fois 20 mL de diéthyléther ($\text{C}_2\text{H}_5\text{-O-C}_2\text{H}_5$).

Les phases étherées sont rassemblées, lavées à l'eau, puis séchées et enfin le mélange de produits est séparé du solvant.

On recueille un mélange de trois produits qui sont ensuite séparés.



1. Donner la formule topologique du carbocation non cyclique **A** qui se forme par action de Ts-OH (acide soluble en milieu organique) sur le nérol.

2. Proposer un mécanisme pour cette étape.

Expliquer pourquoi le carbocation **A** évolue vers la formation d'un carbocation cyclique **B**.

Proposer un mécanisme pour le passage de **A** à **B**.

5. À partir de **B**, proposer des mécanismes de formation des produits finaux : α -terpinéol, limonène et terpinolène.

6. Justifier que l'on obtienne plus de terpinolène que de limonène.

7. Quel est le rôle de l'ajout de la solution d'hydrogénocarbonate de sodium saturée ?
8. Pourquoi faut-il extraire deux fois avec 20 mL d'éther plutôt qu'une seule fois avec 40 mL ?
9. Quel est le rôle du lavage de la phase étherée à l'eau ?
10. En quoi consiste le séchage de la phase étherée ?
11. Quel appareil utilise-t-on pour séparer le mélange final du solvant ?

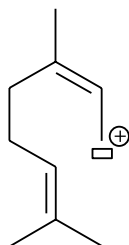
Cet exercice permet de voir les points suivants :

- la formation de carbocation ;
- la réactivité d'un carbocation et la possibilité de réarrangement ;
- la déshydratation d'un alcool ;
- la règle de Zaitsev ;
- quelques pratiques expérimentales.

L'énoncé demande tout d'abord la formule d'un carbocation puis dans la deuxième question le mécanisme de formation. Il est donc inutile de justifier comment le carbocation est obtenu dans la question 1.

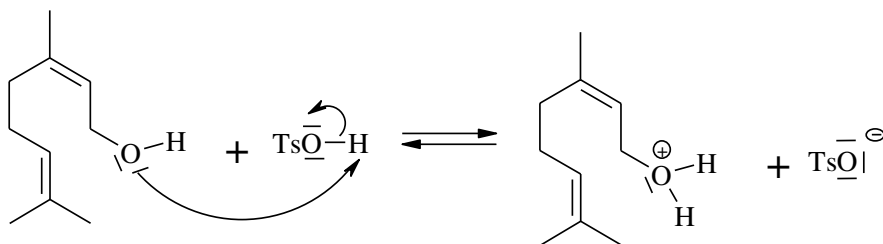


1. Le carbocation A est :

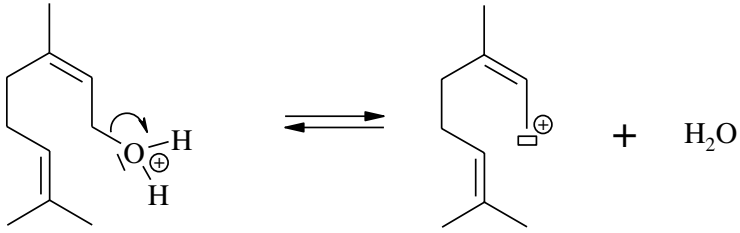


2. Le mécanisme de formation de A est le suivant :

Réaction acido-basique au cours de laquelle un bon groupe partant $-\text{OH}_2^+$ est formé :



Départ du bon groupe partant et formation du carbocation A :



Les réactions sont toutes deux réversibles : le retour en arrière est possible.

Les questions 3 et 4 sont liées. L'explication par un mécanisme est demandée dans la question 4 uniquement.



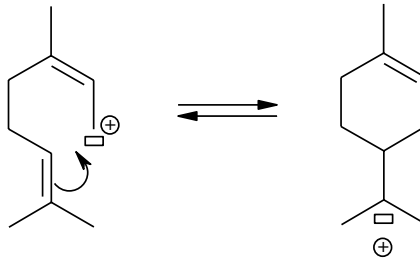
3. Le carbocation **A**, primaire, va évoluer vers un carbocation **B** plus stable, secondaire ou tertiaire : on a un réarrangement de carbocation.

Les groupes alkyl sont des groupes à effet inductif donneur, stabilisant les carbocations.



De plus, la formation d'un cycle est un processus thermodynamiquement favorable.

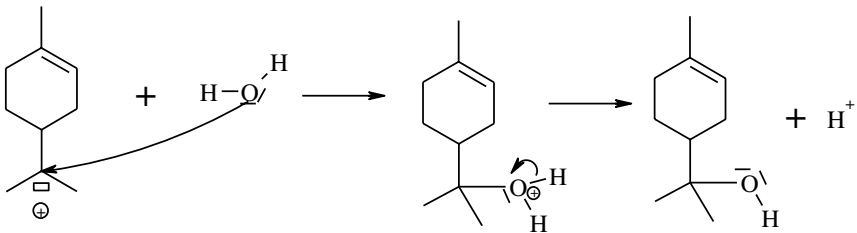
4. Le mécanisme de formation de **B** est le suivant :



Le carbocation **B** formé est bien plus stable puisqu'il est tertiaire.



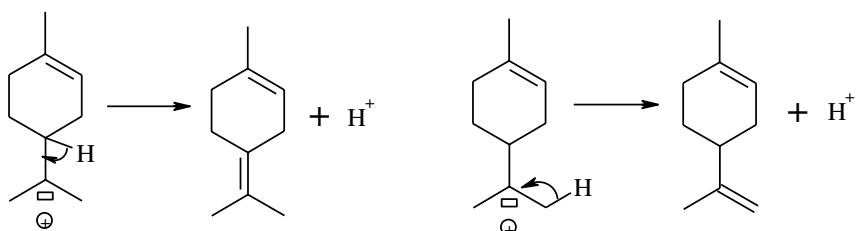
5. Le α -terpinéol est obtenu par action de l'eau sur :



Le nom systématique du terpinéol est : 2-(4-méthyl-1-cyclohex-3-ényl)-propan-2-ol.



Le limonène et le terpinolène sont formés par départ de H^+ :

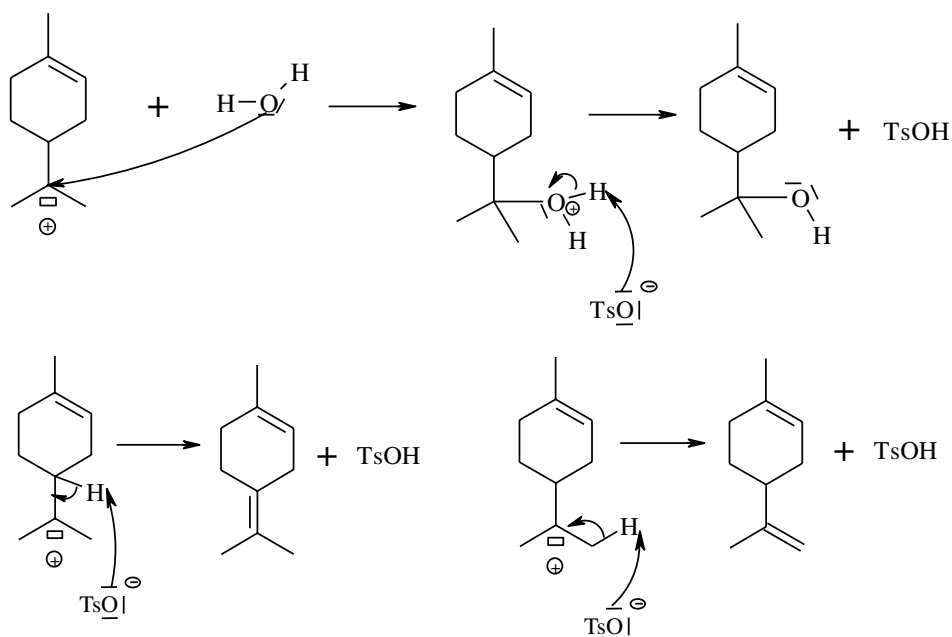


À partir du nérol, le limonène et le terpinolène sont obtenus suite à une déshydratation intramoléculaire.



Les ions H^+ formés réagissent avec TsO^- formés au cours de la première étape : $H^+ + TsO^- \rightleftharpoons TsOH$.

On peut aussi proposer les mécanismes suivants :



6. D'après la règle de Zaitsev, le produit majoritaire est l'alcène le plus stable. Les doubles liaisons du terpinolène sont plus substituées que celles du limonène : le terpinolène est obtenu en plus grande quantité.

7. L'hydrogencarbonate de sodium ($NaHCO_3$) est une base. Elle permet de neutraliser le milieu réactionnel, qui est acide à cause de la présence d'acide paratoluènesulfonique et de le transformer en ion tosylate TsO^- .

HCO_3^- est la base conjuguée de CO_2 , d'où l'apparition de bulles de gaz au cours de cette étape.



- 8.** Une double extraction est plus efficace qu'une simple extraction.
- 9.** Le lavage de la phase étherée (phase organique) permet d'entraîner les impuretés dans l'eau (traces d'espèces ioniques comme H^+ , TsO^- , Na^+ , HCO_3^-) et de ne conserver en phase organique que les produits désirés.
- 10.** Il y a toujours des traces d'eau en phase organique. Pour les éliminer, on fait appel à un déshydratant (le sulfate de magnésium anhydre) par exemple.
- 11.** L'éther étant un solvant volatil, on peut utiliser un évaporateur rotatif pour l'extraire.

L'évaporateur rotatif est adapté dès que la différence de température d'ébullition entre le solvant et les produits est grande. Un solvant volatil a une faible température d'ébullition (35°C pour l'éther) alors que les composés organiques ont en général des températures d'ébullition plus élevées (178°C pour le limonène, 218°C pour le terpinéol et entre 182°C et 186°C pour le terpinolène), valeurs valables à pression ambiante.

Exercice 27.6. Oxydation des alcools. D'après Agrégation interne de Sciences Physiques 2005**.

Voici un protocole expérimental :

« Dans 3 tubes à essais marqués I, II et III, introduire respectivement 1 mL de butan-1-ol, 1 mL de butan-2-ol et 1 mL de méthylpropan-2-ol. Ajouter progressivement dans chaque tube et en agitant, 1 ml d'une solution oxydante de Cr(VI) ($36,75 \text{ g}$ de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; 100 mL d'une solution d'acide sulfurique à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Porter quelques minutes au bain-marie, puis ajouter d'eau distillée. Après refroidissement, ajouter 2 mL d'éther (ou d'hexane) et bien agiter les tubes préalablement bouchés. Laisser décanter les 3 tubes et tester la phase organique à l'aide du test à la D.N.P.H. (2,4-dinitrophénylhydrazine) et à l'aide du test au réactif de Schiff ».

- 1.** Écrire l'équation de la réaction d'oxydoréduction que l'on peut observer au cours de l'oxydation ménagée du butan-1-ol.
- 2.** Montrer que pour le tube I, l'oxydant est en défaut.
- 3.** Qu'aurait-on observé si l'oxydant avait été mis en excès dans le tube I ?
- 4.** Préciser pour chaque tube le caractère positif ou négatif des tests. Que peut-on en conclure ?
- 5. a)** Quels autres tests aurait-on pu réaliser à la place du test au réactif de Schiff ?
b) Décrire le mode opératoire de l'un de ces tests ; qu'observe-t-on si le test est positif ?

Données : $E^0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1,33 \text{ V}$; $d(\text{butan-1-ol}) = 0,81$
 $M_{\text{Cr}} = 52 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M_{\text{K}} = 39 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Cet exercice permet de voir les points suivants :

- l'oxydation ménagée des alcools ;
- des tests caractéristiques des dérivés carbonylés.

Si l'alcool est primaire, par oxydation dite ménagée on obtient un aldéhyde. L'aldéhyde ayant un caractère réducteur, elle peut être oxydée en acide carboxylique. Si l'oxydant est en excès on obtient directement l'acide carboxylique à partir de l'alcool primaire.

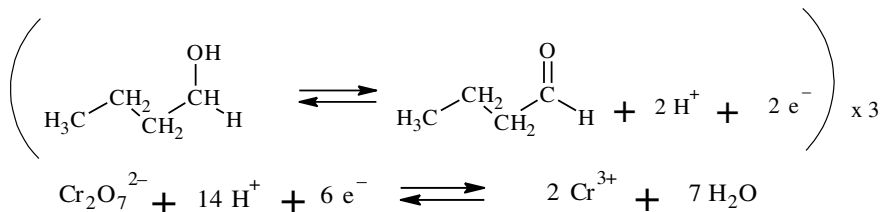
Si l'alcool est secondaire, par oxydation on obtient une cétone.

Un alcool tertiaire n'est pas oxydable.

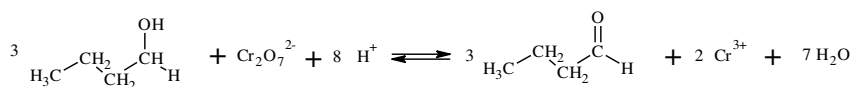


1. L'oxydation ménagée du butan-1-ol (alcool primaire) donne un aldéhyde.

Point méthode : Pour une réaction rédox, il faut toujours écrire les demi-équations rédox afin d'éviter des erreurs dans le décompte d'atomes ou de charges.



L'équation-bilan est :



On forme du butanal.

2. Le tube I contient 1 mL de butan-1-ol soit :

$$n_{\text{butan-1-ol}} = \frac{m}{M} = \frac{\mu_{\text{butan-1-ol}} V}{M_{\text{butan-1-ol}}} = \frac{\mu_{\text{eau}} dV}{M} = \frac{0,81 \times 1}{74} = 1,09 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

On a préparé 36,75 g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dans ($M_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 294 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) dans

100 mL soit $n' = \frac{36,75}{294} = 1,25 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$ dans 100 mL. On en a introduit

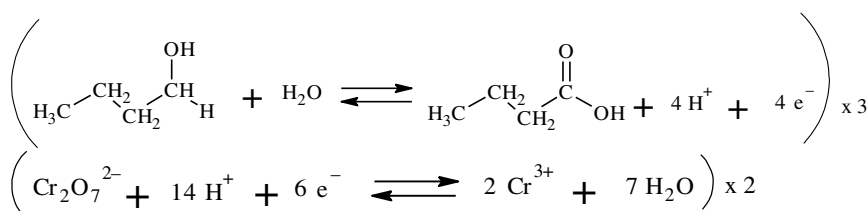
1 mL dans le tube soit $1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Pour oxyder l'alcool il faut que :

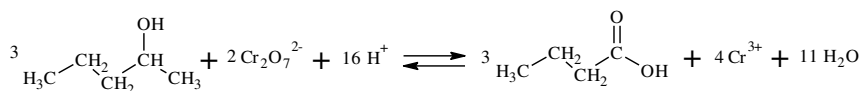
$$n_{\text{CrO}_7^{2-}} = \frac{n_{\text{butan-1-ol}}}{3} = 3,63 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

L'oxydant est donc le réactif limitant dans le tube I.

3. Si l'oxydant est en excès, l'alcool primaire est oxydé directement en acide carboxylique :



L'équation-bilan est :



Le test positif à la 2,4-DNPH se traduit par l'apparition d'un précipité jaune-orangé et est caractéristique de la fonction carbonyle.

Le test de Schiff se traduit par l'apparition d'une coloration rose et est caractéristique de la fonction aldéhyde.



4. Pour le tube I, on forme un aldéhyde : le test à la 2,4-DNPH sera positif et le test de Schiff le sera également.

Pour le tube II, on forme une cétone (oxydation d'un alcool secondaire) : le test à la 2,4-DNPH sera positif et le test de Schiff est négatif.

Pour le tube III, il n'y a aucune réaction (alcool tertiaire non oxydable) : le test à la 2,4-DNPH et le test de Schiff seront négatifs.

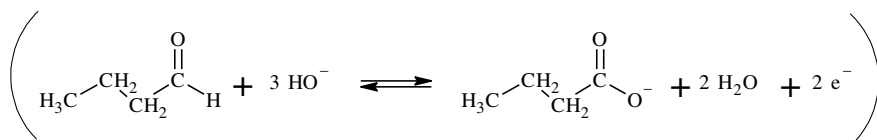
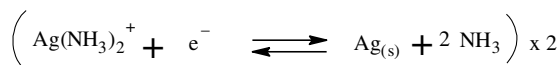
5. a) À la place du réactif de Schiff on aurait pu employer le réactif de Tollens (miroir d'Argent) ou la liqueur de Fehling.

b) Le réactif de Tollens est composé d'une solution de nitrate d'argent AgNO_3 ammoniacal. L'oxydant est le complexe $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$. Dans un tube à essai on verse 2 – 3 mL de cette solution puis on ajoute 1 – 2 mL de notre alcool, il faut éventuellement chauffer. Le test est positif si un dépôt d'argent métallique apparaît.

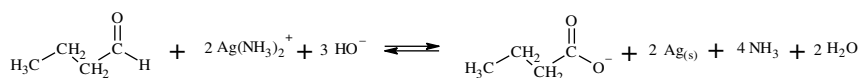


Comme nous sommes en milieu ammoniacal (à pH basique), il ne faut pas équilibrer les équations avec H^+ mais avec HO^- et on obtient un carboxylate RCOO^- (base conjuguée de RCOOH).

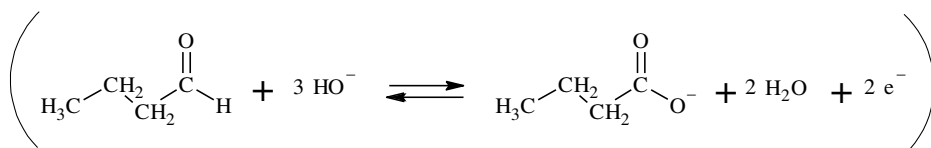
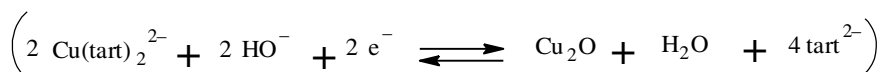
Point méthode : pour écrire la demi-équation redox en milieu acide, on l'écrit en milieu acide et on ajoute autant d'ion hydroxyde que d'ions H^+ de chaque côté de la demi-équation.



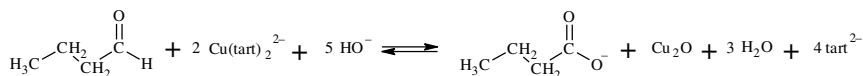
Réaction redox du test :



La liqueur de Fehling est une solution de tartrate de cuivre(II) en milieu ammoniacal, formant le complexe $[Cu(tart)_2]^{2-}$. Dans un tube à essai on verse 2 – 3 mL de cette solution puis on ajoute quelques gouttes de notre alcool. On chauffe le tube sous une flamme. Le test est positif si un précipité rouge brique de Cu_2O apparaît (cuivre(I)).



Réaction redox du test :

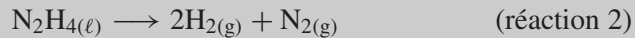


Application du premier principe à la chimie.

Grandeurs de réactions

Exercice 28.1 : Sonde SOHO. D'après ATS 2009*

La sonde SOHO, lancée le 2 décembre 1995, a pour mission l'étude du Soleil et notamment du vent solaire (flux de matière ionisée émis par le Soleil) et des éruptions solaires dont les conséquences sur Terre et sur les satellites peuvent être très importantes (perturbation des télécommunications, endommagement de transformateurs et de satellites géostationnaires, érosion d'oléoducs, aurores polaires). La propulsion de SOHO utilise l'énergie chimique fournie par les réactions de décomposition de l'hydrazine N_2H_4 :



Pour faire fonctionner le moteur, on fait passer l'hydrazine liquide sur un catalyseur. La réaction est très rapide et produit de grandes quantités de gaz chauds dont l'expulsion à grande vitesse assure la propulsion. On donne les enthalpies standard de formation à 298 K des constituants impliqués dans ces deux :

Constituant	$\text{N}_2\text{H}_{4(\ell)}$	$\text{NH}_{3(\text{g})}$
$\Delta_f H^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	50,6	-45,9

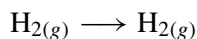
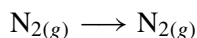
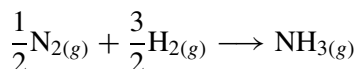
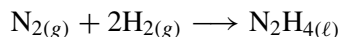
1. Rappeler la définition de la réaction de formation d'une espèce et écrire les réactions de formation de $\text{N}_2\text{H}_{4(\ell)}$, $\text{NH}_{3(\text{g})}$, $\text{N}_{2(\text{g})}$ et $\text{H}_{2(\text{g})}$.
2. Donner les valeurs des enthalpies standard de formation à 298 K du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux.
3. Calculer l'enthalpie standard de réaction à 298 K de la réaction 1 et de la réaction 2.
4. Ces réactions sont-elles endothermiques ou exothermiques ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'écriture d'une réaction de formation ;
- la relation entre l'enthalpie standard de réaction et les enthalpies standard de formation des espèces intervenant dans la réaction chimique.



1. La réaction de formation d'une espèce est la réaction au cours de laquelle 1 mol de cette espèce est formée à partir des corps simples dans leur état standard de référence.



2. Les enthalpies standard de formation à 298 K du diazote gazeux et du dihydrogène gazeux sont nulles car ce sont des corps simples dans leur état standard de référence.

3. On utilise la relation : $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0$ où ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques et $\Delta_f H_i^0$ les enthalpies standard de formation des différentes espèces.

$$\Delta_r H_1^0 = 4 \times \Delta_f H^0(\text{NH}_{3(g)}) - 3 \times \Delta_f H^0(\text{N}_2\text{H}_{4(\ell)})$$

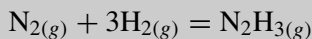
$$\Delta_r H_1^0 = 4 \times (-45,9) - 3 \times 50,63 = -335,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H^0(\text{N}_2\text{H}_{4(\ell)}) = -50,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

4. Les enthalpies standard de réaction sont négatives, ces réactions sont exothermiques.

Exercice 28.2. Synthèse de l'ammoniac. Extrait ENTSIM 2010**

La réaction de synthèse de l'ammoniac s'effectue à partir de dihydrogène et de diazote selon la réaction suivante :



1. Exprimer l'enthalpie de cette réaction $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$ en fonction des énergies de liaison $E(\text{N} \equiv \text{N})$, $E(\text{N} - \text{H})$ et $E(\text{H} - \text{H})$. Calculer ensuite numériquement. La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

2. Dédurre de la question précédente la valeur de l'enthalpie de formation de l'ammoniac $\Delta_f H^0(\text{NH}_{3(g)})$. Justifier la réponse.

Données : $E(\text{N} \equiv \text{N}) = 940 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $E(\text{N} - \text{H}) = 380 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;

$E(\text{H} - \text{H}) = 430 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

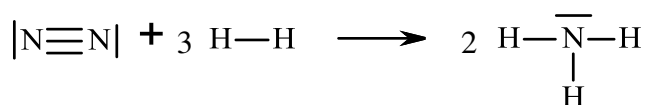
Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la relation entre l'enthalpie standard de réaction et les énergies de liaison ;
- la relation entre l'enthalpie standard de réaction et les enthalpies standard de formation des espèces intervenant dans la réaction chimique.

Point méthode : Pour établir la relation entre l'enthalpie standard de réaction et les énergies de liaison, il est commode d'écrire la réaction en représentant les schémas de Lewis des réactifs et des produits et ensuite, on utilise $\Delta_r H^0 = \sum E(\text{liaisons rompues}) - \sum E(\text{liaisons formées})$



1. Écrivons la réaction en précisant les schémas de Lewis :



Du côté des réactifs, on regarde les liaisons qui sont rompues : une liaison $\text{N} \equiv \text{N}$ et 3 liaisons $\text{H} - \text{H}$ et du côté des produits, on compte les liaisons qui sont formées : 6 liaisons $\text{N} - \text{H}$.



$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = E(\text{N} \equiv \text{N}) + 3E(\text{H} - \text{H}) - 6E(\text{N} - \text{H}) \\ \Delta_r H^0(298 \text{ K}) = 940 + 3 \times 430 - 6 \times 380 = -50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}.$$

L'enthalpie standard de réaction est négative : la réaction est exothermique.

2. L'enthalpie standard de réaction s'exprime à partir des enthalpies standard de formation :

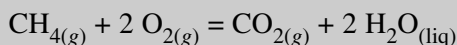
$$\Delta_r H^0(298 \text{ K}) = 2\Delta_f H^0(\text{NH}_{3(g)}) - \Delta_f H^0(\text{N}_{2(g)}) - \Delta_f H^0(\text{H}_{2(g)})$$

$\Delta_f H^0(\text{N}_{2(g)}) = \Delta_f H^0(\text{H}_{2(g)}) = 0$ car $\text{N}_{2(g)}$ et $\text{H}_{2(g)}$ sont des corps purs dans leur état standard de référence (voir exercice 28.1)

$$\text{Ainsi : } \Delta_f H^0(\text{NH}_{3(g)}) = \frac{\Delta_r H^0(298 \text{ K})}{2} = -25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Exercice 28.3. Combustion du gaz naturel. D'après Capes 2006**

On s'intéresse dans cette partie à la réaction de combustion du gaz naturel (assimilé à du méthane pur) dans le dioxygène, d'équation :



On donne dans le tableau ci-dessous les enthalpies standard de formation à 298 K, notées $\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ des constituants physico-chimiques impliqués dans la réaction, exprimées en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$:

Constituant physico-chimique	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(liq)}$
$\Delta_f H^0(298 \text{ K})$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	- 74,4	0	- 393,5	- 285,8

Par ailleurs, on prendra la constante des gaz parfaits $R = 8,31 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les masses molaires suivantes en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$: $C = 12$ et $H = 1$.

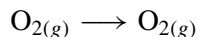
1. Justifier précisément le fait que l'enthalpie standard de formation du dioxygène gazeux à soit nulle.
2. En déduire la valeur de l'enthalpie standard de la réaction à 298 K, notée $\Delta_r H^0(298 \text{ K})$. Que peut-on déduire du signe de $\Delta_r H^0$?
On considère une enceinte de volume $V = 1,00 \text{ m}^3$ de gaz naturel, assimilé à du méthane pur, gaz parfait, pris à $T = 298 \text{ K}$ sous une pression $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.
3. Calculer la quantité n de méthane contenu dans cette enceinte.
4. Calculer l'énergie libérée (variation d'enthalpie) par la combustion totale de cette quantité n de méthane à $T = 298 \text{ K}$ fixée, sous pression $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$ fixée.
5. Rappeler les trois principaux (en proportions molaires) constituants de l'air atmosphérique sec, par ordre décroissant de quantité.
6. Calculer le volume d'air (considéré comme un mélange de gaz parfaits contenant 20 % de dioxygène) nécessaire à la combustion de cette quantité n de méthane, à température $T = 298 \text{ K}$ et sous pression $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$.
On appelle « tep » (tonne équivalent pétrole) l'unité correspondant à l'énergie libérée (variation d'enthalpie) par la combustion d'une tonne de pétrole à $T = 298 \text{ K}$ sous $P = P^\circ = 1,00 \text{ bar}$. On mesure : $1 \text{ tep} = 42 \cdot 10^9 \text{ J}$.
7. Calculer la masse m de méthane dont la combustion dans les mêmes conditions peut libérer une énergie (variation d'enthalpie) de 1 tep.
8. À masse égale, le méthane est-il un combustible plus ou moins efficace que le pétrole ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la relation entre l'enthalpie standard de réaction et les enthalpies standard de formation des espèces intervenant dans la réaction chimique ;
- la différence entre variation d'enthalpie et enthalpie de réaction ;
- l'utilisation d'une définition introduite par l'énoncé (tep).



1. Une réaction de formation est la réaction qui produit 1 mol de composé à partir des corps purs dans leur état standard de référence. Pour $\text{O}_{2(g)}$, la réaction de formation s'écrit :



L'enthalpie de réaction s'exprime alors : $\Delta_r H^0 = H_m^0(\text{O}_{2(g)}) - H_m^0(\text{O}_{2(g)}) = 0$.

En effet, pour une réaction d'équation-bilan $0 = \sum_i \nu_i A^i$ où ν_i sont les coefficients stœchiométriques algébriques et A^i les constituants physico-chimiques, l'enthalpie standard de réaction s'exprime à partir des enthalpies molaires partielles standard :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i H_m^0 (A^i)$$



2. L'enthalpie standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H^0 (A^i)$$

$$\Delta_r H^0 = \Delta_f H^0 (\text{CO}_{2(\text{g})}) + 2\Delta_f H^0 (\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}) - \Delta_f H^0 (\text{CH}_4(\text{g}))$$

$$\Delta_r H^0 (298\text{K}) = -395,5 + 2 \times (-285,8) - (-74,4)$$

$$\Delta_r H^0 (298\text{K}) = -890,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H^0 (298\text{K})$ est négatif : la réaction est exothermique.



Le terme exergonique (très utilisé en biologie) n'est pas adapté ici. Une réaction exergonique est une réaction pour laquelle l'enthalpie libre standard de réaction (notion au programme de deuxième année) est négative. Une réaction peut être à la fois exergonique et endothermique.



3. Appliquons la loi des gaz parfaits : $PV = nRT$ d'où

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{1,00 \cdot 10^5 \times 1,00}{8,31 \times 298} = 40,4 \text{ mol}$$



La pression doit s'exprimer en Pascal ici.



4. Lors d'une réaction chimique à température et pression constante, la variation d'enthalpie ΔH et l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0$ sont liées par l'expression suivante : $\Delta H = (\xi_f - \xi_i) \times \Delta_r H^0$ où ξ_f est l'avancement final de la réaction et ξ_i son avancement initial.

Exprimons $\xi_f - \xi_i$: $d\xi = \frac{dn_{\text{CH}_4}}{-1}$ donc en intégrant : $\xi_f - \xi_i = -(n_{\text{CH}_4, \text{initial}}) = -0 - n) = n$. Ainsi :

$$\Delta_r H = n \times \Delta_r H^0 = 40,4 \times 890,7 = -36,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}$$

La réaction libère une énergie de $36,0 \cdot 10^3 \text{ kJ}$.

5. Les trois principaux constituants de l'air dans l'ordre décroissant de quantité sont le diazote (78 %), le dioxygène (21 %) et l'argon (1 %).

6. Pour réaliser la combustion de n mol de méthane, il faut $2n$ mol de dioxygène. Comme le dioxygène représente 20 % de la composition molaire de l'air, il faudra donc $\frac{2n \times 100}{20}$ d'air.

En appliquant la loi des gaz parfaits, nous calculons le volume d'air correspondant :

$$V_{\text{air}} = \frac{10nRT}{P} = 10V = 10 \text{ m}^3$$

7. La variation d'enthalpie s'écrit : $\Delta H = n \times \Delta_r H^0 = \frac{m}{M} \Delta_r H^0$.

$$m = M \frac{\Delta H}{\Delta_r H^0} = (12 + 4) \cdot 10^{-3} \frac{42 \cdot 10^9}{890,7 \cdot 10^3} = 754 \text{ kg}$$

8. Le méthane est ainsi plus efficace que le pétrole puisqu'il suffit d'une masse $m = 754 \text{ kg} < 1 \text{ tonne}$ pour libérer 1tep.

Exercice 28.4. Température de flamme. D'après CCP 2003**

Données :

1 bar = 10^5 Pa ; constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

Numéros atomiques : C : Z = 6 ; O : Z = 8 ; Ca : Z = 20

Masses atomiques molaires : H : $1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; C : $12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; O : $16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Ca : $40 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Enthalpies standard de formation $\Delta_f H^0$ à 298 K :

Corps	$\text{CaCO}_{3(s)}$	$\text{SiO}_{2(s)}$	$\text{CaSiO}_{5(s)}$	$\text{CO}_{2(g)}$
$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	- 1206	- 910	- 2930	- 393

Capacités thermiques (ou calorifiques) molaires standard à pression constante C_p° :

Corps	$\text{CH}_{4(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{N}_{2(g)}$	$\text{CO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
C_p° ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	35,3	29,4	29,1	37,1	33,6

Le ciment Portland (catégorie la plus utilisée) est élaboré par réaction, dans un four chauffé à 1700 K, d'un mélange de calcaire (CaCO_3) et d'argile (constitué de SiO_2 et Al_2O_3).

Le constituant principal de ce ciment non hydraté est le silicate de calcium Ca_3SiO_5 formé selon la réaction totale (1) :



1. Calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H_1^\circ$ de la réaction (1) à 298 K.

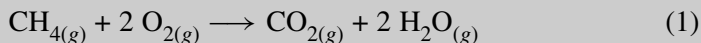
On considère dans la suite que $\Delta_r H_1^\circ$ peut être considérée comme indépendante de la température.

2. On souhaite évaluer le transfert thermique (quantité de chaleur) Q_P à fournir pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_{3(s)}$ selon la réaction (1) effectuée à 1 700 K sous la pression $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

a) Écrire la relation entre Q_P et $\Delta_r H_1^\circ$.

b) Calculer Q_P .

3. L'énergie précédente peut être apportée par la réaction totale (2) de combustion du méthane :



L'enthalpie standard de cette réaction vaut $\Delta_r H_2^\circ = -830 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

a) On étudie la combustion sous $P^\circ = 1 \text{ bar}$, de 1 mol de $\text{CH}_{4(g)}$ avec la quantité stœchiométrique d'air (2 mol de $\text{O}_{2(g)}$ et 8 mol de $\text{N}_{2(g)}$), initialement à 298 K. Quels sont les constituants présents en fin de réaction et leurs quantités de matière respectives ?

b) Calculer la température T_F atteinte par ces constituants en fin de réaction en considérant les hypothèses suivantes :

- la chaleur libérée par la réaction (2) n'a pas le temps de s'évacuer vers le milieu extérieur.
- les capacités thermiques molaires isobares standard C_p° sont indépendantes de la température.

c) Pour effectuer la réaction (1), on veut utiliser la quantité de chaleur fournie à pression constante lorsque les constituants obtenus à l'issue de la réaction (2) se refroidissent de la température T_F à la température de 1 700 K. Quelle masse de méthane $\text{CH}_{4(g)}$ faut-il brûler par la réaction (2) pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_{3(s)}$ selon la réaction (1) ?

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la relation entre l'enthalpie standard de réaction et les enthalpies standard de formation des espèces intervenant dans la réaction chimique ;
- la relation entre l'enthalpie standard de réaction et la chaleur de réaction ;
- la démarche pour calculer une température de flamme.



1. L'enthalpie de réaction est liée aux enthalpies de formation par la relation :

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

$$\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H_{\text{Ca}_3\text{SiO}_5(s)}^\circ + 3\Delta_f H_{\text{Ca}_3\text{SiO}_3(s)}^\circ - \Delta_f H_{\text{SiO}_2(s)}^\circ$$

$$\Delta_r H_1^\circ = 419 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$\Delta_r H_1^\circ > 0$: la réaction est endothermique.



2. On effectue la réaction (1) à température et pression constantes.

a) On a une transformation isobare donc $Q_P = \Delta H_1$.

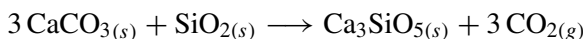
De plus : $\Delta H_1 = (\xi_f - \xi_i) \Delta_r H_1^\circ$ où ξ_f et ξ_i sont les avancements final et initial de la réaction. Par conséquent :

$$Q_P = (\xi_f - \xi_i) \Delta_r H_1^\circ$$

b) On veut transformer une tonne de calcaire soit

$$m_{\text{CaCO}_3 \text{ init}} = \frac{m_{\text{CaCO}_3}}{M_{\text{CaCO}_3}} = \frac{10^6}{100} = 10^4 \text{ mol}$$

Effectuons un tableau d'avancement sachant que la réaction (1) est totale :

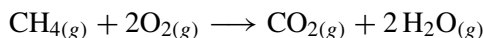


E.I. : 10^4 n' 0 0

E.F. : $10^4 - 3\xi_f = 0$ $n' - \xi_f$ $\xi_f = \frac{10^4}{3} \text{ mol}$ $3\xi_f = 10^4 \text{ mol}$

L'avancement initial étant nul : $Q_P = \left(\frac{10^4}{3} - 0 \right) \times 419.10^3 = 1,4.10^9 \text{ J}$

3. a) Effectuons un tableau d'avancement sachant que la réaction est totale :



E.I. : 1 mol 2 mol 0 0

E.F. : 0 0 1 mol 2 mol

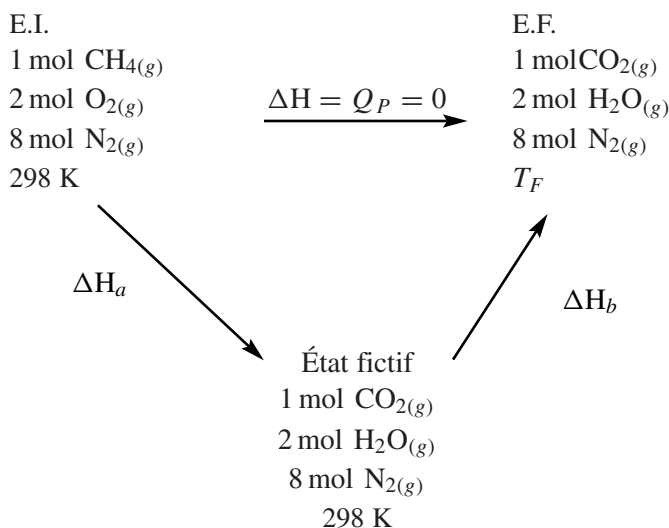
Dans les états initial et final, il ne faut pas oublier le diazote, présent bien que ne réagissant pas.

E.I.		E.F.
1 mol $\text{CH}_{4(g)}$		1 mol $\text{CO}_{2(g)}$
2 mol $\text{O}_{2(g)}$	→	2 mol $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$
8 mol $\text{N}_{2(g)}$		8 mol $\text{N}_{2(g)}$

b) Calcul de la température de flamme :

Point méthode : pour calculer une température de flamme lors d'une réaction de combustion, on suppose que la réaction est tellement rapide que la chaleur n'a pas le temps d'être évacuée vers le milieu extérieur et qu'elle réchauffe les produits, on peut donc la considérer comme adiabatique.

On imagine alors un chemin réactionnel fictif où l'on réalise la réaction à 298 K puis on réchauffe les produits (système de composition fixe) de 298 K à T_F .



Calcul de ΔH_a (réaction chimique à T et P constantes) :

La réaction (2) est totale et l'avancement initial est nul donc $\xi_i = 0$ mol et $\xi_f = 1$ mol. D'où :

$$\Delta H_a = (1 - 0) \Delta_r H_2^\circ$$

Calcul de ΔH_b (augmentation de température d'un mélange de gaz) : on utilise la seconde loi de Joule :

$$dH_b = \left(C_{\text{PCO}_2(\text{g})}^\circ + 2C_{\text{PH}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + 8C_{\text{PN}_2(\text{g})}^\circ \right) dT$$

Or les capacités thermiques molaires à pression constantes sont indépendantes de T,

$$\Delta H_b = \left(C_{\text{PCO}_2(\text{g})}^\circ + 2C_{\text{PH}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + 8C_{\text{PN}_2(\text{g})}^\circ \right) (T_F - 298)$$

Comme l'enthalpie est un paramètre d'état, $\Delta H = \Delta H_a + \Delta H_b$ et ainsi :

$$0 = 1 \times \Delta_r H_2^\circ + \left(C_{\text{PCO}_2(\text{g})}^\circ + 2C_{\text{PH}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + 8C_{\text{PN}_2(\text{g})}^\circ \right) (T_F - 298)$$

$$T_F = 298 + \frac{419.10^3}{C_{\text{PCO}_2(\text{g})}^\circ + 2C_{\text{PH}_2\text{O}(\text{g})}^\circ + 8C_{\text{PN}_2(\text{g})}^\circ} = 2760 \text{ K}$$

c) Si on note x la quantité de matière de méthane à brûler, on a besoin de $2x$ mol de dioxygène et on forme donc x mol de $\text{CO}_2(\text{g})$, $2x$ mol de $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, nous avons par ailleurs $8x$ mol de $\text{N}_2(\text{g})$. C'est le retour de $T_F = 2760 \text{ K}$ à 1700 K qui doit fournir la chaleur Q_{P1} (calculée à la question **2.b**). Il vient :

$$Q_{P1} = -Q_{P2}$$



Ne pas oublier le signe – dans la relation entre les échanges de chaleur.
La chaleur est reçue par la réaction (1) mais elle est fournie par la réaction (2) d'où la présence d'un signe moins.



$$Q_{P1} = - \left(xC_{P_{\text{CO}_2(\text{g})}}^{\circ} + 2xC_{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}^{\circ} + 8xC_{P_{\text{N}_2(\text{g})}}^{\circ} \right) (1\,700 - 2\,760)$$

$$x = \frac{1,4 \cdot 10^9}{\left(xC_{P_{\text{CO}_2(\text{g})}}^{\circ} + 2xC_{P_{\text{H}_2\text{O}(\text{g})}}^{\circ} + 8xC_{P_{\text{N}_2(\text{g})}}^{\circ} \right) (2\,760 - 1\,700)} = 3\,918 \text{ mol}$$

Ainsi :

$$m_{\text{CH}_4(\text{g})} = \frac{x}{M_{\text{CH}_4(\text{g})}} = \frac{3\,918}{16} = 62,7 \cdot 10^3 \text{ kg}$$

Il faut donc brûler 62,7 tonnes de méthane par la réaction (2) pour transformer une tonne de $\text{CaCO}_3(\text{s})$ selon la réaction (1).

Évolution d'un système chimique à température et pression constante

Exercice 29.1. Décomposition thermique de PCl_5 . D'après Mines-Pont 2007*

Le pentachlorure de phosphore se décompose selon la réaction suivante :



Tous les composés sont ici gazeux et supposés parfaits. On notera K_p la constante de cet équilibre, qui vaut 1,85 à la température de 525 K. On notera P° la pression standard.

1. On met dans une enceinte, initialement vide, à $T = 525$ K maintenue constante, $n_0 = 1,00$ mol de PCl_5 sous la pression totale maintenue constante $P_{tot} = 2,00$ bar. Déterminer l'expression donnant l'avancement ξ_1 de la réaction à l'équilibre. Calculer ξ_1 .
2. On met dans une enceinte initialement vide maintenue à 525 K, 1,00 mol de PCl_5 et 1,00 mol d'argon, gaz inerte, sous une pression totale maintenue constante valant $P_{tot} = 2,00$ bar. Déterminer l'expression donnant l'avancement ξ_2 de la réaction à l'équilibre. Faire l'application numérique, comparer à ξ_1 et commenter.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- l'expression d'une constante d'équilibre en phase gazeuse ;
- le calcul de l'avancement à l'équilibre de la réaction selon les conditions initiales.

Point méthode : effectuer un tableau d'avancement et exprimer la quantité de matière totale gazeuse est souvent très utile.



1. Effectuons un tableau d'avancement (en quantité de matière car les espèces sont gazeuses) :



État initial.

$$n_0 \quad 0 \quad 0$$

État d'équilibre.

$$n_0 - \xi_1 \quad \xi_1 \quad \xi_1 \quad n_{\text{tot, gazeux}} = n_0 + \xi_1$$

Point méthode : Pour trouver les quantités de matière à l'équilibre, on fait appel à la constante d'équilibre.

L'activité d'un gaz est le rapport de sa pression partielle sur la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$.



D'après la relation de Guldberg-Waage :

$$K_p = \frac{\frac{p_{\text{PCl}_3}}{P^\circ} \times \frac{p_{\text{PCl}_2}}{P^\circ}}{\frac{p_{\text{PCl}_5}}{P^\circ}} = \frac{p_{\text{PCl}_3} \times p_{\text{PCl}_2}}{p_{\text{PCl}_5} \times P^\circ}$$

Par ailleurs, la pression totale et la pression partielle sont liées par la fraction molaire : $p_{\text{PCl}_3} = x_{\text{PCl}_3} \times P_{\text{tot}} = \frac{n_{\text{PCl}_3}}{n_{\text{tot,gazeux}}} \times P_{\text{tot}}$ avec $n_{\text{tot,gazeux}}$ la quantité de matière totale de gaz. La constante d'équilibre peut alors s'exprimer avec l'avancement.



$$K_p = \frac{\frac{\xi_1}{n_0 + \xi_1} \times P_{\text{tot}} \times \frac{\xi_1}{n_0 + \xi_1} \times P_{\text{tot}}}{\frac{n_0 - \xi_1}{n_0 + \xi_1} \times P_{\text{tot}} \times P^\circ} = \frac{\xi_1^2 \times P_{\text{tot}}}{(n_0 + \xi_1)(n_0 - \xi_1) \times P^\circ}$$

$$\left(K_p = \frac{\xi_1^2 \times P_{\text{tot}}}{(n_0^2 + \xi_1^2) \times P^\circ} \right) \iff (K_p(n_0^2 - \xi_1^2) \times P^\circ = \xi_1^2 \times P_{\text{tot}})$$

$$\iff (K_p n_0^2 P^\circ = \xi_1^2 \times (P_{\text{tot}} + K_p P^\circ)) \iff \left(\xi_1^2 = n_0^2 \frac{K_p P^\circ}{P_{\text{tot}} + K_p P^\circ} \right)$$

$$\iff \left(\xi_1 = n_0 \sqrt{\frac{K_p P^\circ}{P_{\text{tot}} + K_p P^\circ}} \right)$$

$$\iff \xi_1 = 1,00 \sqrt{\frac{1,85 \times 1}{2,00 + 1,85 \times 1}} = 0,693 \text{ mol}$$

2. Nous procédons à la même démarche que précédemment : tableau d'avancement puis constante d'équilibre.

La constante d'équilibre s'exprime avec les pressions partielles, les quantités de matière s'expriment comme précédemment à condition de remplacer ξ_1 par ξ_2 et la quantité de matière totale implique maintenant l'argon (espèce inerte chimiquement donc n'intervenant pas dans l'équation bilan mais dont la quantité de matière compte).



Le tableau d'avancement est le même que précédemment mais avec l'avancement ξ_2 . La quantité de matière totale vaut $n_{\text{tot}} = 2n_0 + \xi_2$.



L'expression de la constante d'équilibre est :

$$K_p = \frac{\frac{\xi_2}{2n_0 + \xi_2} \times P_{tot} \times \frac{\xi_2}{2n_0 + \xi_2} \times P_{tot}}{\frac{n_0 - \xi_2}{2n_0 + \xi_2} \times P_{tot} \times P^0} = \frac{\xi_2^2 \times P_{tot}}{(2n_0 + \xi_2)(n_0 - \xi_2) \times P^0}$$

Nous obtenons donc :

$$K_p(2n_0 + \xi_2)(n_0 - \xi_2) \times P^0 = \xi_2^2 \times P_{tot}$$

$$K_p(2n_0^2 - \xi_2 n_0 - \xi_2^2) \times P^0 = \xi_2^2 \times P_{tot}$$

Nous sommes amenés à résoudre l'équation du second degré :

$$(P_{tot} + K_p P^0) \times \xi_2^2 + n_0 K_p P^0 \xi_2 - 2K_p n_0^2 = 0$$

$$3,85 \times \xi_2^2 + 1,85 \xi_2 - 3,70 = 0$$

Nous ne retenons que la solution positive : $\xi_2 = 0,769$ mol.

$\xi_2 > \xi_1$: la présence de l'argon, composé inerte chimiquement, permet à l'équilibre d'être davantage en faveur des produits.

Exercice 29.2. Dissociation de SO_2Cl_2 . D'après CCP 2007*

Le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 se dissocie en phase gazeuse selon l'équation :



A 298 K la constante de l'équilibre K° vaut $1,78 \cdot 10^{-2}$ et l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ est de $46,45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

On suppose $\Delta_r H^\circ$ indépendant de la température T .

1. Montrer que la constante d'équilibre $K^\circ(T)$ peut se mettre sous la forme $K^\circ(T) = \exp\left(\frac{a}{T} + b\right)$.

2. Calculer les valeurs de a et b .

3. Quelle est la valeur de K° à 400 K ? Comparer à la valeur à 298 K et commenter.

Donnée : constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- la loi de Van't Hoff ;
- le calcul de la constante d'équilibre à 400 K, connaissant sa valeur à 298 K.



1. La loi de Van't Hoff permet de connaître comment varie la constante d'équilibre avec la température :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Séparons les variables puis intégrons, sachant que $\Delta_r H^\circ$ est constant :

$$\begin{aligned} \left(d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \right) &\Leftrightarrow \left(\int_{\ln K^\circ(298 \text{ K})}^{\ln K^\circ} d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{298}^T \frac{dT}{T^2} \right) \Leftrightarrow \\ &\left(\ln K^\circ - \ln K^\circ(298 \text{ K}) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \left(-\frac{1}{T} + \frac{1}{298} \right) \right) \Leftrightarrow \\ \ln K^\circ &= \ln K^\circ(298 \text{ K}) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R \times 298} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R \times T} \end{aligned}$$

Passons à l'exponentielle :

$$K^\circ = \exp \left(\ln K^\circ(298 \text{ K}) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R \times 298} - \frac{\Delta_r H^\circ}{R \times T} \right)$$

Par identification avec l'expression de l'énoncé, nous trouvons :

$$b = \ln K^\circ(298 \text{ K}) + \frac{\Delta_r H^\circ}{R \times 298} \text{ et } a = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R}$$

2. Calculons a et b :

$$a = -\frac{\Delta_r H^\circ}{R} = \frac{46,45 \cdot 10^3}{8,314} = 5\,587 \text{ K}$$

$$b = \ln(1,78 \cdot 10^{-2}) + \frac{46,45 \cdot 10^3}{8,314 \times 298} = 14,72$$

$$3. K^\circ(400 \text{ K}) = \exp \left(\ln(1,78 \cdot 10^{-2}) + \frac{46,45 \cdot 10^3}{8,314 \times 298} - \frac{46,45 \cdot 10^3}{8,314 \times 400} \right)$$

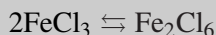
$$K^\circ(400 \text{ K}) = 2,12$$

$K^\circ(400 \text{ K}) > K^\circ(298 \text{ K})$: on s'attendait à une telle évolution car la réaction est endothermique et toute élévation de température entraîne une augmentation de la valeur de K° .

En effet, d'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$. Si la réaction est endothermique, $\Delta_r H^\circ > 0$ donc $\frac{d \ln K^\circ}{dT} > 0$. Si la température augmente $dT > 0$ et cela entraîne donc $d \ln K^\circ > 0$. $\ln K^\circ$ augmente et comme le logarithme népérien est une fonction croissante, K° augmente aussi.

Exercice 29.1. Dimérisation de FeCl_3 . D'après Vêto 2005**

On étudie en phase gazeuse l'équilibre de dimérisation de FeCl_3 de constante K^0 à température donnée T .



On mesure à deux températures $T_1 = 700 \text{ K}$ et $T_2 = 800 \text{ K}$ et sous la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$, la densité du mélange gazeux. On obtient respectivement $d_1 = 10,5$ et $d_2 = 9,60$.

On appelle α le taux de dimérisation de FeCl_3 à l'équilibre. On rappelle que α est le rapport de la quantité de matière ayant réagi sur la quantité de matière initiale.

On rappelle que la densité d'un mélange gazeux est donnée par la formule $d = \frac{M}{29,0}$ où M est la masse molaire du mélange gazeux en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 29,0 étant approximativement la masse molaire de l'air en $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On donne les masses molaires suivantes : $M_{\text{Fe}} = 55,85 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{\text{Cl}} = 35,50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et la constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

1. Montrer que $d = \frac{5,60}{1 - \frac{\alpha}{2}}$.

2. Calculer α_1 à 700 K et α_2 à 800 K.

3. Donner l'expression littérale de la constante $K^0(T)$ en fonction des pressions partielles à l'équilibre en FeCl_3 et Fe_2Cl_6 puis en fonction de α .

4. Calculer la constante $K^0(T)$ aux deux températures. Quelle est l'influence d'une augmentation de température à pression constante sur l'équilibre ? La réaction est-elle endothermique ou exothermique ?

5. Calculer l'enthalpie standard de la réaction $\Delta_r H^\circ$ en la supposant indépendante de la température. Vérifier que le signe de $\Delta_r H^\circ$ est compatible avec la réponse à la question précédente.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- le calcul d'une constante d'équilibre à partir de la densité d'un mélange gazeux ;
- la loi de Van't Hoff pour déterminer l'enthalpie de réaction.



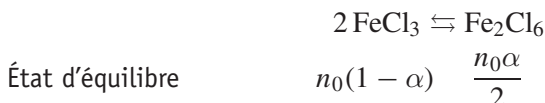
1. Faisons tout d'abord un tableau d'avancement :



ξ est l'avancement de la réaction. Nous pouvons ainsi donner l'expression suivante du taux de dimérisation de FeCl_3 :

$$\alpha = \frac{2\xi}{n_0}$$

À l'équilibre, le tableau d'avancement devient :



La quantité de matière gazeuse totale est donc $n_{\text{tot}} = n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)$.

Exprimons la masse molaire M du mélange gazeux :

$$M = \sum_i x_i M_i = x_{\text{FeCl}_3} M_{\text{FeCl}_3} + x_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6}$$

x_i sont les fractions molaires et on peut constater que $M_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = 2 M_{\text{FeCl}_3}$.

La masse molaire du mélange s'écrit donc :

$$M = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} M_{\text{FeCl}_3} + \frac{\frac{n_0\alpha}{2}}{n_0 \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} 2 M_{\text{FeCl}_3} = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{2}} M_{\text{FeCl}_3}$$

La densité du mélange s'écrit alors :

$$d = \frac{1}{1 - \frac{\alpha}{2}} \frac{M_{\text{FeCl}_3}}{29,0} = \frac{1}{\frac{\alpha}{2}} \frac{55,85 + 3 \times 35,50}{29} = \frac{5,60}{1 - \frac{\alpha}{2}}$$

2. Utilisons les valeurs de la densité pour calculer α_1 et α_2 :

$$\left(d = \frac{5,60}{1 - \frac{\alpha}{2}}\right) \iff \left(d \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right) = 5,60\right) \iff \left(\alpha = 2 \times \left(1 - \frac{5,60}{d}\right)\right)$$

$$\alpha_1 = 2 \times \left(1 - \frac{5,60}{d_1}\right) = 2 \times \left(1 - \frac{5,60}{10,5}\right) = 0,933$$

$$\alpha_2 = 2 \times \left(1 - \frac{5,60}{d_2}\right) = 2 \times \left(1 - \frac{5,60}{9,60}\right) = 0,833$$

3. La constante d'équilibre s'exprime en fonction des pressions partielles en bar :

$$K^0 = \frac{p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} P^0}{p_{\text{FeCl}_3}^2}$$

En effet, l'activité d'un gaz est égale au rapport $\frac{\text{pression partielle}}{P^0}$ où P^0 est la pression partielle qui vaut 1 bar. D'après la relation de Guldberg-Waage, la constante d'équilibre s'exprime à partie des activités. On peut s'affranchir de noter à condition de prendre les pressions partielles en bar.



Les pressions partielles s'expriment en fonction de la pression totale :

$$p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = x_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} P \text{ et } p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_3} = x_{\text{Fe}_2\text{Cl}_3} P.$$

D'après l'énoncé, $P = P^0$ et en utilisant le tableau d'avancement, on peut écrire :

$$p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_6} = \frac{\frac{n_0\alpha}{2}}{n_0\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} P^0 = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 - \frac{\alpha}{2}} P^0$$

$$\text{et } p_{\text{Fe}_2\text{Cl}_3} = \frac{n_0(1 - \alpha)}{n_0\left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)} P^0 = \frac{1 - \alpha}{1 - \frac{\alpha}{2}} P^0$$

La constante d'équilibre s'écrit donc :

$$K^0(T) = \frac{\frac{\frac{\alpha}{2}}{1 - \frac{\alpha}{2}} P^0}{\left(\frac{1 - \alpha}{1 - \frac{\alpha}{2}} P^0\right)^2} = \frac{\frac{\alpha}{2}}{1 - \frac{\alpha}{2}} \times \left(\frac{1 - \frac{\alpha}{2}}{1 - \alpha}\right)^2 = \frac{\frac{\alpha}{2} \left(1 - \frac{\alpha}{2}\right)}{(1 - \alpha)^2}$$

4. Calculons la constante d'équilibre aux deux températures :

$$K^0(700 \text{ K}) = \frac{0,933}{2} \left(1 - \frac{0,933}{2}\right) = 55,4$$

$$K^0(800 \text{ K}) = \frac{0,833}{2} \left(1 - \frac{0,833}{2}\right) = 8,71$$

On constate que lorsque la température augmente, la constante d'équilibre diminue, ce qui est caractéristique des réactions exothermiques.

En effet, d'après la loi de Van't Hoff : $\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$. Si la réaction est exothermique, $\Delta_r H^\circ < 0$ donc $\frac{d \ln K^\circ}{dT} < 0$. Si la température augmente $dT > 0$ et cela entraîne donc $d \ln K^\circ < 0$. $\ln K^\circ$ diminue et comme le logarithme népérien est une fonction croissante, K° diminue aussi.



5. Utilisons la loi de Van't Hoff pour calculer l'enthalpie standard de réaction :

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

Séparons les variables puis intégrons, sachant que $\Delta_r H^\circ$ est constant :

$$\left(d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2} dT \right) \iff \left(\int_{\ln K^\circ(700 \text{ K})}^{\ln K^\circ(800 \text{ K})} d \ln K^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \int_{700}^{800} \frac{dT}{T^2} \right)$$

\iff

$$\left(\ln K^\circ(800 \text{ K}) - \ln K^\circ(700 \text{ K}) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \times \left(-\frac{1}{800} + \frac{1}{700} \right) \right) \iff$$

$$\Delta_r H^\circ = R \frac{\ln K^\circ(800 \text{ K}) - \ln K^\circ(700 \text{ K})}{\left(-\frac{1}{800} + \frac{1}{700} \right)} = 8,314 \times \frac{\ln 8,71 - \ln 55,4}{-\frac{1}{800} + \frac{1}{700}}$$

$$\Delta_r H^\circ = -86,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

L'enthalpie standard de réaction est négative : la réaction est bien exothermique.

Exercice 29.4. Décomposition du carbonate de calcium. D'après G2E 2011**

L'équation de la réaction de décomposition du carbonate de calcium peut s'écrire :



À 800 °C la constante de cet équilibre est $K^\circ = 0,20$.

Soit un récipient indéformable de volume 10,0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 800 °C. On introduit progressivement une quantité n de carbonate de calcium. La pression totale, P , peut être mesurée.

1. Calculer le quotient de réaction dans l'état initial et conclure.
2. Calculer l'avancement de la réaction lorsque l'équilibre étudié est établi.
3. Montrer que la courbe $P = f(n)$ est constituée de deux segments de droites dont on donnera les équations pour $0 \leq n \leq 0,10 \text{ mol}$.

Dans les conditions de l'expérience on prendra la valeur approchée $RT = 9,0 \cdot 10^3 \text{ mol}$.

Cet exercice permet d'aborder les points suivants :

- utiliser le quotient de réaction ;
- la rupture d'équilibre dans le cas d'un équilibre hétérogène.



1. Dans l'état initial, le quotient de réaction vaut :

$$Q_{\text{ini}} = \frac{p_{\text{CO}_2(\text{g})}}{P^0} = 0 < K^\circ = 0,20$$

L'évolution se fait donc dans le sens direct.

L'activité d'un gaz est le rapport de sa pression partielle sur la pression standard $P^0 = 1 \text{ bar}$. L'activité d'un solide est égale à un.

Comme le récipient est au départ vide, $p_{\text{CO}_2(\text{g})} = 0$.

Tant que le quotient de réaction est inférieur à la constante d'équilibre, l'équilibre n'est pas réalisé : le carbonate de calcium est entièrement consommé. Il faut donc en introduire une quantité suffisante pour atteindre l'équilibre (existence simultanée des trois espèces physico-chimiques $\text{CaCO}_3(\text{s})$, $\text{CaO}(\text{s})$ et $\text{CO}_2(\text{g})$).

Point méthode : effectuer un tableau d'avancement et exprimer la quantité de matière totale gazeuse est souvent très utile.



2. Effectuons un tableau d'avancement (en quantité de matière car les espèces sont gazeuses) :



État initial.	n	0	0	
État d'équilibre.	$n - \xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$	$\xi_{\text{éq}}$	$n_{\text{tot,gazeux}} = \xi_{\text{éq}}$

Point méthode : Pour trouver les quantités de matière à l'équilibre, on fait appel à la constante d'équilibre.

Comme $\text{CO}_2(\text{g})$ est la seule espèce gazeuse, sa pression partielle est égale à la pression totale.



Lorsque l'équilibre chimique est réalisé et d'après la relation de Guldberg-Waage, nous pouvons écrire :

$$K^0 = \frac{\frac{p_{\text{CO}_2}}{P^0} \times a_{\text{CaO}(\text{s})}}{a_{\text{CaCO}_3(\text{s})}} = \frac{p_{\text{CO}_2}}{P^0} = \frac{P}{P^0}$$

Calculons la quantité de $\text{CO}_2(\text{g})$ à l'équilibre ($P^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$) :

$$K^0 = 0,20 = \frac{P}{P^0} = \frac{\xi_{\text{éq}} RT}{P^0} \iff \xi_{\text{éq}} = 0,20 \frac{V P^0}{RT}$$



Comme on utilise la loi des gaz parfait, P_0 doit être en Pa dans les applications numériques.



$$\xi_{\text{éq}} = 0,20 \frac{10 \cdot 10^{-3} \times 10^5}{9,0 \cdot 10^3} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

3. Tant que la quantité de calcaire n reste inférieure ou égale à $\xi_{\text{éq}}$, la réaction est totale dans le sens direct et à l'état final :

$$(n - \xi_F = 0) \iff (\xi_F = n)$$

L'état final n'est pas un état d'équilibre. Le calcaire a totalement disparu, il y a rupture d'équilibre et la pression totale est fonction de la quantité n :

$$P = \frac{n RT}{V}.$$

Lorsque la quantité de calcaire n devient supérieure $\xi_{\text{éq}}$, l'état final est un état d'équilibre. La pression P s'obtient grâce à la constante d'équilibre : $P = P^0 K^0$.

Le système n'évolue plus chimiquement (l'ajout supplémentaire de calcaire ne modifie pas la constante de réaction car $a_{\text{CaCO}_3(s)} = 1$).



Par conséquent on a deux segments de droite :

- Pour $0 \leq n \leq \xi_{\text{éq}}$, on est en rupture d'équilibre et $P = n \times 9,0 \cdot 10^5 \text{ Pa}$,
- Pour $\xi_{\text{éq}} \leq n \leq 0,10 \text{ mol}$ on a un état d'équilibre et $P = 0,2 \cdot 10^5 \text{ Pa}$.

