

Les enjeux énergétiques

Activités

1 Habitat... que d'énergie ! (p. 416-417)

1 Le diagnostic de performance énergétique permet :

- d'être informé sur les caractéristiques thermiques du logement acheté ou loué : estimation des consommations d'énergie et de leurs coûts ;
- d'être sensibilisé à la lutte contre l'effet de serre : évaluation de la quantité de gaz à effet de serre émise par la consommation d'énergie du logement ;
- d'être incité à réaliser des travaux d'économie d'énergie.

2 GES signifie « gaz à effet de serre ». Une forte émission de GES induit un réchauffement climatique.

3 a. Le système étudié est l'intérieur de la maison.
b. Les flèches jaunes correspondent aux apports d'énergie et les flèches bleues aux pertes d'énergie de l'habitation.

4 La variation d'énergie interne de la maison peut être calculée à partir des transferts thermiques :

$$\Delta U = Q_{\text{Soleil}} + Q_{\text{éclairage}} + Q_{\text{chauffage}} + Q_p - Q_{\text{murs}} - Q_{\text{toit}} - Q_{\text{vitres}} - Q_{\text{sol}}$$

5 Si la température de l'habitation est constante, $T_f = T_i$, soit $\Delta U = 0$.

$$Q_{\text{chauffage}} = Q_{\text{murs}} + Q_{\text{toit}} + Q_{\text{vitres}} + Q_{\text{sol}} - Q_{\text{Soleil}} - Q_{\text{éclairage}} - Q_p$$

6 Pour réaliser des économies d'énergie dans le domaine de l'habitat, il faut limiter les déperditions, bénéficier des apports du Soleil, utiliser des appareils de chauffage ayant de bons rendements, etc.

2 Ça bouge dans les transports ! (p. 418-419)

A Le constat

1 La raréfaction des énergies fossiles et la hausse des prix en résultant, l'augmentation des émissions de GES sont des freins au développement des transports tels qu'ils sont conçus actuellement.

2 32 % de l'énergie totale consommée en France est utilisée dans les transports.

3 Chaque étape de la vie d'un véhicule nécessite de l'énergie et produit des GES.

4 Le dioxyde de carbone est le principal GES produit par les véhicules et 26 % des GES sont issus des transports.

5 Le covoiturage et les transports en commun permettent de déplacer plus de personnes avec moins de véhicules.

Le ferroulage permet le transport de marchandises avec moins d'émissions de gaz polluants.

Utiliser des véhicules peu énergivores, adopter une conduite plus souple, limiter si possible l'utilisation de la voiture permettent de consommer moins de ressources énergétiques.

B Une voiture à eau

6 À l'anode se produit une oxydation de l'eau :

$$2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{O}_2 + 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^-$$

À la cathode se produit une réduction de l'eau :

$$\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

7 Il se produit les réactions inverses lorsque le véhicule se déplace.

8 La chaîne énergétique est schématisée par :



9 Lors de l'utilisation du véhicule, il n'y pas d'émission de gaz à effet de serre ; le véhicule est qualifié de propre.

C Bilan énergétique et voiture électrique

10 Le rendement de la chaîne électrique est le produit du rendement de chacun de ses maillons : moteur, stockage, distribution :

$$\rho = 0,8 \times 0,8 \times 0,92 = 60 \, \%.$$

11 De même, le rendement de la chaîne thermique donne :

$$\rho' = 0,2 \times 1 \times 0,98 = 20 \, \%$$

(moteur, stockage, distribution).

12 a. La chaîne électrique étant trois fois plus efficace que la chaîne thermique, il faudrait environ $\frac{550}{3} \approx 180 \text{ TW} \cdot \text{h}$ électriques pour électrifier les véhicules routiers actuels à performances identiques.

b. Ces $180 \text{ TW} \cdot \text{h}$ électriques représentent quasiment la moitié (40 %) de la production électrique moyenne française, qui est de l'ordre de $450 \text{ TW} \cdot \text{h}$.

13 Il faudrait donc construire 18 réacteurs pour couvrir les besoins.

3 Les énergies de demain... (p. 420-421)

1 Les critères de recherche de nouvelles ressources énergétiques sont une réduction de la dépendance envers les importations d'énergie, une vérification de leur impact écologique, en particulier de leur faible émission de GES.

2

	Ressource	Transformation	Déchets
Énergie des vents en pleine mer	Énergie cinétique du vent	Énergie cinétique → électricité	Aucun lors de l'exploitation
Énergie des courants marins	Énergie cinétique de l'eau	Énergie cinétique → électricité	Aucun lors de l'exploitation
Hydrates de glace	Énergie chimique	Énergie chimique → électricité (ou énergie mécanique pour les transports)	GES
Nouveaux biocarburants	Biomasse	Énergie chimique → électricité	Aucun lors de l'exploitation (le CO_2 est restitué)
Homme	Énergie humaine	Énergie cinétique → électricité	Aucun autre déchet que ceux produits par l'homme dans ses activités quotidiennes
Piles à combustible à hydrogène	Énergie chimique	Énergie chimique → électricité	Aucun lors de l'exploitation*

* Remarque : d'autres piles à combustible produisent des déchets lors de leur exploitation.

3 Pour satisfaire ses besoins énergétiques, chaque pays utilise, dans des proportions différentes, les énergies dont il peut disposer. Depuis le XIX^e siècle, la palette des ressources énergétiques, qui répond à la demande mondiale, est majoritairement d'origine fossile. Aujourd'hui, pour poursuivre son développement tout en préservant l'environnement, l'humanité est amenée à diversifier son mix énergétique.

Exercices (p. 423-435)

QCM

1. B et C ; 2. A et C ; 3. A ; 4. A et C ; 1. A et B ; 2. B ; 3. B et C ; 4. A et C ; 1. A et C ; 2. A et C.

Application immédiate

4 Comprendre le concept d'énergie « concentrée »

1. L'information traitée est le concept d'énergie concentrée.

La source est l'École normale supérieure de Lyon.

2. La puissance produite se calcule par :

$$P = \frac{\Delta \mathcal{E}_{\text{op}}}{\Delta t} = \frac{m \cdot g \cdot h}{\Delta t}$$

$$P = \frac{1200 \times 10^3 \times 9,81 \times 100}{1}$$

$$P = 1 \times 10^9 \text{ W, soit } 1000 \text{ MW.}$$

3. Classement des ressources énergétiques de la plus concentrée à la plus diluée :

Uranium > fuel et charbon > eau en mouvement > énergies solaire et éolienne

> signifie « énergie plus concentrée que ».

Pour s'entraîner

5 De l'éolienne à l'hydrolienne

1. Au lieu de « d'un poids de mille tonnes », on devrait écrire « d'une masse de mille tonnes ».

« deux mégawatts, ce qui équivaut à peu près à la consommation annuelle de 2000 à 3000 foyers » : si on précisait la durée, on devrait parler d'énergie et non de puissance, il y a donc un problème d'unité.

2. La ressource exploitée est l'eau en mouvement (courants marins).

3. La chaîne énergétique peut-être schématisée de la manière suivante :



4. À vitesse du fluide de valeur égale, les hydroliennes produisent plus d'énergie que les éoliennes.

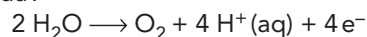
Les hydroliennes ne produisent ni gêne visuelle ni gêne sonore et les courants marins sont plus réguliers.

5. Quelques incertitudes pèsent encore sur l'utilisation des hydroliennes, notamment la capacité à résister aux courants et au milieu marin. Des études d'impact sur les écosystèmes marins sont en cours.

6 Des nanofils pour produire du dihydrogène

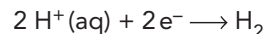
La feuille artificielle, comme la feuille naturelle, transforme de l'énergie solaire en énergie chimique.

Dans les deux cas, l'énergie solaire permet l'oxydation de l'eau :



La phase de réduction diffère : dans la feuille naturelle les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ se combinent avec les électrons et le dioxyde de carbone (CO_2) via la formation intermédiaire de NADPH, une forme masquée de l'hydrogène. Ceci permet la synthèse du glucose, ressource énergétique pour la plante.

Dans la feuille artificielle, les ions $\text{H}^+(\text{aq})$ traversent une membrane et se combinent avec les électrons pour former des molécules de dihydrogène, ressource énergétique pour l'homme :



7 L'énergie solaire : une énergie de demain ?

1. Des photons arrachent des électrons aux atomes de silicium. Ces électrons sont mis en mouvement dans un circuit, générant un courant électrique.

2. Les stations qui exploitent l'énergie solaire se trouvent dans les zones de fort ensoleillement.

Les stations qui exploitent la biomasse se trouvent dans les zones boisées.

L'hydroélectricité est exploitée dans les zones montagneuses.

Les stations éoliennes se trouvent sur les façades ouest du continent, là où les vents sont importants.

3. Il s'agit de produire de l'énergie à partir de centrales solaires pour dessaler l'eau de mer, puis de vendre le surplus d'énergie en Europe en s'intégrant dans un vaste réseau de production d'électricité à partir de ressources renouvelables.

4.



5. Le lieu de production de l'électricité se trouve très éloigné du lieu de consommation

Il faudra donc transporter l'électricité en CCHT, technologie qui est très coûteuse.

6. L'électricité en surplus provenant des fermes solaires pourrait permettre de remonter de l'eau dans le bassin supérieur d'un barrage, ce qui permet de produire de l'électricité hydraulique lorsque la demande est importante.

8 Innover pour l'énergie nucléaire

1. Avantages : c'est une méthode de production de l'électricité qui produit peu de GES. Les ressources sont encore importantes.

Inconvénients : c'est une technique dangereuse, il faut savoir maîtriser les risques. Il y a production de déchets nucléaires.

2. L'objectif est de pouvoir mieux exploiter la ressource (l'uranium), à tel point qu'elle deviendrait renouvelable (non épuisable sur l'échelle de temps humaine : « des milliers d'années »).

3. Dans les deux cas, l'uranium est le combustible fissile. La technologie dite « à neutrons rapides » permet la surgénération, récupérer les neutrons sortants pour transmuter des matériaux, *a priori*, inutilisables (fertiles, mais non fissiles) en matériaux fissiles. Le caloporteur est soit un métal (sodium) soit un gaz (hélium).

4. Les ressources en thorium sont immenses (très abondant sur Terre, le minerai de thorium est totalement utilisable).

Le cœur ne peut pas s'emballer (la quantité de combustible est ajustée au fur et à mesure de l'utilisation).

Les problèmes de pression sont réglés (les réacteurs à sels fondus fonctionnent à la pression atmosphérique). La question du refroidissement en cas de panne est résolu (le combustible liquide est tout simplement vidangé).

La quantité de déchets à vie longue est 104 fois moindre ce qui facilite leur gestion.

9 Étude thermique d'une habitation

1. Le système étudié est l'intérieur de l'habitation.

2. a. Les pertes thermiques ont lieu au niveau du sol, des murs, des vitrages et du toit.

b. Les apports thermiques sont dus au rayonnement solaire, aux mouvements des habitants, au fonctionnement des appareils électriques et des appareils de chauffage.

c. Pour le système, qui n'échange pas de travail avec l'extérieur, la variation d'énergie interne s'écrit :

$$\Delta U = Q_{\text{Soleil}} + Q_{\text{élec}} + Q_{\text{chauffage}} + Q_{\text{pers}} - Q_{\text{murs + vitres}} - Q_{\text{toit}} - Q_{\text{sol}}$$

3. Si la température de l'habitation est constante, $T_f = T_i$, soit $\Delta U = 0$.

$$Q_{\text{chauffage}} = Q_{\text{murs + vitres}} + Q_{\text{toit}} + Q_{\text{sol}} - Q_{\text{Soleil}} - Q_{\text{élec}} - Q_{\text{pers}}$$

$$Q_{\text{chauffage}} = 80 + 300 + 70 - 103 - 56 - 18 = 2,7 \times 10^2 \text{ MJ.}$$

4. a. Le domaine des infrarouges correspond à des longueurs d'onde au-dessus du visible ($\lambda > 800 \text{ nm}$ dans l'air).

b. Sur la brochure du magasin de bricolage, on retrouve de fortes déperditions par le toit et par le sol, mais à un moindre niveau.

c. On peut lui conseiller d'améliorer l'isolation de son habitation au niveau des combles, des murs et des huisseries (zones orange sur le thermographe).

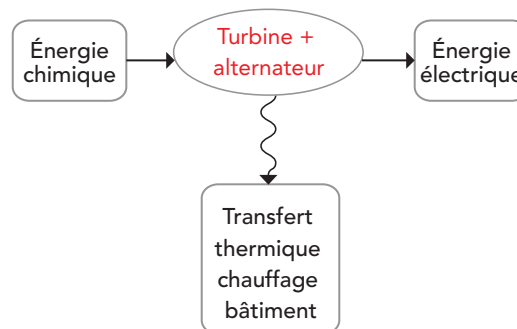
10 La construction durable : un formidable défi !

1. L'eau et l'énergie ne sont pas gaspillées, les déchets sont triés, il y a peu de rejet de GES, les matériaux sont recyclables.

2. La production des éoliennes et leur démantèlement doivent être pris en compte dans le bilan. De plus, le lycée utilise un générateur à gaz qui dégage des GES.

3. Les terrasses végétalisées épurent l'eau de pluie, isolent les parois et rafraîchissent l'air, durant l'été, par évapotranspiration.

4. a.



b. Production maximale (370 kW) > consommation (330 kW). Ce lycée peut être complètement autonome du point de vue énergétique.

Retour sur l'ouverture du chapitre

11 L'équilibre Nord-Sud

1. Les plus gros consommateurs d'énergie sont les pays de l'hémisphère Nord et l'Australie.

Les pays gros producteurs d'énergie ne sont pas toujours les pays gros consommateurs ; cela peut créer des tensions internationales.

2. a. Les pays gros consommateurs d'énergie sont en même temps des émetteurs de gaz à effet de serre.

b. Les gros consommateurs utilisent des ressources fossiles à l'origine de l'émission de GES.

3. Le défi majeur est de donner un accès à l'énergie à l'ensemble de la population mondiale tout en limitant l'impact sur la planète.

4. Il faudra développer l'exploitation des ressources renouvelables, rechercher de nouvelles ressources, explorer de nouvelles voies, développer une consommation énergétique raisonnée.

Comprendre un énoncé

12 Développement des énergies renouvelables

1. a. En plus de leur caractère inépuisable, les énergies renouvelables (l'éolien, le solaire) émettent peu ou pas de polluants. Elles sont disponibles sur notre territoire, ce qui crée de l'emploi, augmente l'indépendance énergétique et aide à stabiliser le coût de l'énergie.
- b. Certaines énergies sont intermittentes, elles ne produisent pas en continu (comme le solaire et

l'éolien) et posent parfois des problèmes d'intégration dans le milieu naturel (les barrages hydrauliques, les cultures intensives pour les biocarburants) ou dans les paysages (les panneaux solaires, les éoliennes).

2. Elles sont transformées pour être utilisées sous forme d'électricité.
3. Lors de l'utilisation d'énergie renouvelable, il n'y a pas de réaction chimique de combustion qui produiraient des GES. Dans le cas de la biomasse, il y a production de CO_2 , mais les végétaux utilisés en consomment aussi, le bilan carbone est donc nul.

Une chimie pour un développement durable

Chapitre

17

Activités

1 La chimie durable (p. 438-439)

1 La chimie est pour beaucoup un paradoxe : symbole à la fois de progrès et de pollution ou de danger.

2 La chimie est durable si sa mise en œuvre industrielle veille à l'équilibre social, environnemental et économique.

3 *Équitable* : se refuser à toutes inégalités, répartir, permettre la satisfaction des besoins essentiels des communautés humaines et favoriser une gestion optimale des ressources humaines et financières.

Exemples : respect des droits sociaux et des règles de bonne gouvernance, actionnariat des salariés, participation aux résultats, communication des objectifs et appropriation par le personnel, évaluation du climat social, anticipation financière et sociale des conséquences de choix stratégiques, etc.

Viable : développer des procédés performants et rentables, sans compromettre les besoins des générations futures et tout en préservant la planète.

Exemples : résultats financiers, qualité, économie des ressources, éco-conception, etc.

Vivable : lieu où l'on peut vivre et non survivre, en conservant l'intégrité de l'environnement tout en permettant l'accès aux soins, aux services sociaux, à des logements de qualité, etc.

Exemples : aspects hygiène-sécurité-santé, gestion des risques professionnels et environnementaux, intégration de l'entreprise dans son bassin d'emploi, participation à la vie locale et citoyenne, etc.

(Exemples extraits du site <http://www.ariège.cci.fr>)

4 Voir l'Essentiel, p. 448 du manuel.

On retrouve l'ensemble des points évoqués dans l'activité parmi les 12 principes décrits.

5 *Question donnant lieu à une synthèse argumentée.*
La chimie verte s'inscrit dans le concept de chimie durable quand elle tient compte des aspects économiques et sociaux : les deux termes sont souvent confondus.

2 Les bioplastiques sont-ils verts ? (p. 440)

1 *Bilan carbone* : outil de comptabilisation des émissions de gaz à effet de serre.

Matières premières fossiles : ressources naturelles non renouvelables (comme le pétrole), car élaborées durant des centaines de millions d'années.

Matières premières renouvelables : ressources non tarissables, car leur vitesse de renouvellement est plus grande que leur vitesse de disparition.

Ressources vivrières : ressources issues d'une agriculture essentiellement tournée vers l'autoconsommation et l'économie de subsistance.

Matériau compostable : matériau pouvant être dégradé par des micro-organismes (champignons microscopiques et bactéries).

2 Ils répondent essentiellement aux principes 4, 7, 8 et 10.

Dans la mesure où certains bioplastiques peuvent entrer en concurrence avec les denrées alimentaires, l'aspect social n'est pas pris en compte : la chimie de certains bioplastiques n'est pas durable. De plus, l'impact environnemental n'est pas négligeable (usage de quantités d'eau importantes, d'engrais, de pesticides, etc.).

3 PA-11 : polyamide 11 ;

PLA : acide polylactique ;

PHA : polyhydroxyalcanoates ;

PVC : polychlorure de vinyle ;

PP : polypropylène ;

PE : polyéthylène ;

PS : polystyrène ;

PMMA : polyméthacrylate de méthyle ;

PET : polyéthylène téréphtalate ;

PCL : polycaprolactone ;

AAC : aliphatiques aromatiques copolyesters ;

PBS : polybutylènesuccinate ;

PEA : polyesteramide.

4 a. ① Biodégradabilité : 90 % de biodégradation en moins de six mois doit être atteint.

② Désintégration : la totalité des résidus supérieurs à 2 mm doit être inférieure à 10 % de la masse initiale après trois mois de fragmentation sous l'effet d'un compost.

③ Composition : un taux maximal défini des solides volatils et de métaux lourds doit être respecté.

④ Écotoxicité : la qualité du compost ne doit pas être modifiée ; le résidu ne doit pas être toxique pour l'environnement.

b. La fin de vie d'un plastique biofragmentable se traduit par une fragmentation et non par une disparition. La pollution, même si elle peut être invisible, reste néanmoins importante.

5 Les plastiques biodégradables n'entrent pas en concurrence avec les denrées alimentaires, mais les conséquences environnementales ne sont pas négli-

geables; la chimie de ces bioplastiques peut ne pas être durable compte tenu de cet aspect environnemental.

3 Une chimie douce bio-inspirée (p. 441)

1 La chimie douce a pour ambition de synthétiser des matériaux en s'inspirant du vivant et en mettant en jeu des conditions opératoires plus « douces » (température modérée, pression atmosphérique. etc.).

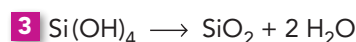
2 *Unicellulaires*: formées d'une seule cellule.

Exosquelette: squelette externe qui protège un animal.

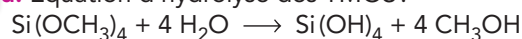
Polymérisation: toute réaction qui conduit à un polymère par enchaînement de motifs, éventuellement différents.

Colloïdales: une suspension colloïdale est une dispersion, dans un solvant liquide, d'un soluté formé de particules de quelques nm à quelques mm [soit des macromolécules (protéines par exemple) soit des agrégats de petites molécules (micelles)].

Extrusion: procédé par lequel un matériau compressé est contraint de traverser une filière ayant la forme de la pièce à obtenir, dans le but de former un produit long (tube, tuyau, profilé, etc.).



4 a. Équation d'hydrolyse des TMOS:



b. Formule des précurseurs: $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$

5 *Question donnant lieu à une synthèse argumentée.* Gain d'énergie, car la synthèse (et l'extrusion) se font à température ambiante.

Gain en termes de produit fini, car le verre obtenu répond à des besoins spécifiques, avec des performances souvent supérieures à celles du verre industriel.

4 Les agrosolvants (p. 442)

1 a. Acétone (cétone); heptane (alcane); toluène (aromatique); dichlorométhane (halogénoalcane).

b. H225: Liquide et vapeurs très inflammables.

H319: Provoque une sévère irritation des yeux.

H336: Peut provoquer somnolence ou vertiges.

H304: Peut être mortel en cas d'ingestion et de pénétration dans les voies respiratoires.

H315: Provoque une irritation cutanée.

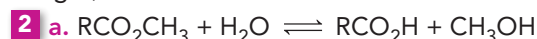
H410: Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.

H361d: Susceptible de nuire au fœtus.

H373: Risque présumé d'effets graves pour les organes (indiquer tous les organes affectés, s'ils sont connus) à la suite d'expositions répétées ou d'une exposition prolongée (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger).

H351: Susceptible de provoquer le cancer (indiquer la voie d'exposition s'il est formellement prouvé

qu'aucune autre voie d'exposition ne conduit au même danger).



b. H225: Liquide et vapeurs très inflammables.

H301: Toxique en cas d'ingestion.

H311: Toxique par contact cutané.

H331: Toxique par inhalation.

H370: Risque avéré d'effets graves pour les organes.

Le méthanol, obtenu par hydrolyse de l'oléate de méthyle s'avère particulièrement dangereux. Lorsque le texte annonce que l'oléate de méthyle est biodégradable, cela ne tient pas compte de la toxicité du produit de dégradation.

3 Ils sont très peu volatils.

4 a. L'ester a une longue chaîne carbonée, lipophile.

b. L'ester a une extrémité hydrophile.

5 Quelques principes de la chimie verte sont respectés: 3, 5, 7, 8, 10, etc.

5 Oxydation hydrothermale de l'eau supercritique (p. 443)

1 *Diffusion moléculaire*: migration des molécules sous l'effet de l'agitation thermique.

Solvant polaire: solvant composé de molécules possédant un moment dipolaire non nul.

Solvant apolaire: solvant composé de molécules possédant un moment dipolaire nul.

Floculation: phénomène au cours duquel les matières en suspension forment des flocons par ajout d'un floculant.

Décantation: séparation, sous l'action de la gravitation, de plusieurs phases non miscibles, dont l'une au moins est liquide.

Filtration: séparation des constituants d'un mélange liquide/solide au travers d'un milieu poreux.

2 a. Point du diagramme de phase qui correspond à la coexistence des trois états (liquide, solide et gazeux) d'un corps pur (ici, l'eau). Le point triple de l'eau est à $T = 273,16 \text{ K}$ (soit $0,01 \text{ }^\circ\text{C}$) et $P = 0,006 \text{ bar}$.

b. $T_c > 374 \text{ }^\circ\text{C}$ et $P_c > 221 \text{ bar}$

3 Contact entre l'eau et les solutés.

4 En baissant la pression et la température.

5 Les métaux et les minéraux sont sous forme d'ions.

- 6 a.** $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HCl}$
b. $\text{HCl}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell) \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$
7 Le dioxyde supercritique peut être utilisé comme solvant (décaféination du café ; élimination de la

2,4,6-trichloroanisole (TCA) des bouchons de liège pour supprimer le goût bouchonné au vin ; extraction de composés biologiques) ou pour le transport et le stockage lors de la séquestration géologique du dioxyde de carbone.

6 Le biodiesel : un agrocarburant (p. 444)

A Le biodiesel est-il durable ?

1 Gazole d'origine fossile : gazole obtenu à partir du pétrole.

Gaz à effet de serre (GES) : gaz absorbant les rayonnements IR émis par la surface terrestre et contribuant à l'effet de serre. L'augmentation de leur concentration dans l'atmosphère terrestre serait à l'origine du réchauffement climatique récent.

Du puits à la roue : le calcul des émissions de GES (du puits à la roue) prend en compte les émissions de GES non seulement au niveau des gaz à échappement (du réservoir à la roue) mais également au niveau de la production des carburants (du puits au réservoir).

Tourteaux : résidu après pressage des graines des oléagineux.

2 Les biocarburants de première génération sont produits à partir d'huile végétale provenant de graines

de matières premières pouvant être utilisées dans une chaîne alimentaire animale ou humaine.

Les biocarburants de deuxième génération peuvent être obtenus à partir de cultures non alimentaires (biomasse des déchets, tiges de blé, de maïs, du bois, macro-algues, etc.). Les biocarburants de troisième génération sont principalement produits par des micro-algues. Cette dernière technologie devrait permettre également de valoriser le dioxyde de carbone anthropique puisqu'il est absorbé par les algues lors de la photosynthèse.

3 Question donnant lieu à une synthèse argumentée.

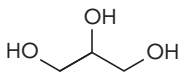
Matières premières : ressources naturelles.

Énergie : les résidus de culture peuvent être utilisés pour produire de l'énergie.

Déchets : utilisation des coproduits (paille, tourteaux, glycérol).

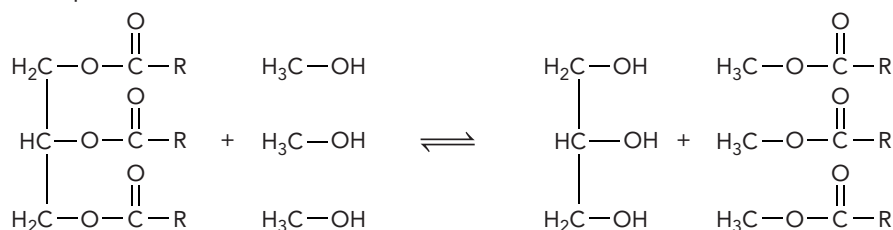
B Synthèse d'un biodiesel

4 Synthèse d'un ester à partir d'un autre ester et d'un alcool.

5 a. Formule du glycérol : 

Il est utilisé dans les médicaments (suppositoires, sirops, etc.), en cosmétique (agent hydratant), dans l'alimentation (émulsifiant, humectant, etc.).

b. Transestérification à partir de méthanol :



Pour la transestérification à partir de l'éthanol, remplacer CH_3-OH par $\text{C}_2\text{H}_5-\text{OH}$.

6 Le chauffage accélère la réaction et le reflux empêche les vapeurs de s'échapper du milieu réactionnel.

7 Se reporter à la fiche 10A, p. 593 du manuel.

8 L'éthanol est introduit en excès, car il joue également le rôle de solvant afin que les réactifs soient en

contact ; la réaction s'effectue ainsi en milieu homogène.

Le relargage à l'eau salée permet d'éliminer l'éthanol et le glycérol de la phase organique (ainsi que la potasse) : on récupère alors l'EEHV synthétisé.

7 Le micro-ondes : de la cuisine au laboratoire (p. 445)

A Étude d'un texte scientifique

1 a. $\lambda = \frac{c}{f} = \frac{3,00 \times 10^8}{2450 \times 10^6} = 0,122 \text{ m}$

Le préfixe « micro- » est utilisé pour des ordres de grandeurs de l'ordre de 10^{-6} m . Le terme « micro » n'est donc pas un terme adapté.

b. Les micro-ondes ont une longueur d'onde intermédiaire entre l'infrarouge et les ondes de radiodiffusion. Le terme de « micro- » est employé, car les longueurs d'onde sont plus courtes que celles de la bande VHF, utilisée par les radars de la Seconde Guerre mondiale.

2 Conduction thermique: mode de transfert thermique sans déplacement de matière, causé par une différence de température entre deux régions d'un même milieu (ou entre deux milieux).

Activation thermique: la plupart des réactions sont plus rapides lorsque la température s'élève. Par conséquent si la température augmente, la vitesse augmente.

3 Ils représentent une économie d'énergie.

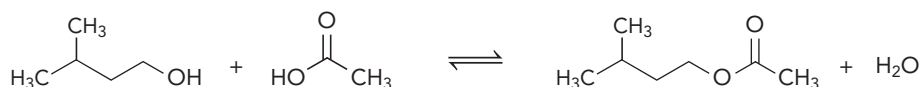
4 Les réactions parasites diminuent.

B Une synthèse d'ester

Remarques importantes

L'alcool utilisé est bien un **alcool primaire** (3-méthylbutan-1-ol ou alcool isoamylique); l'utilisation d'alcool tertiaire conduit à une déshydratation de l'alcool et à des produits de dégradation. Il est nécessaire d'**introduire plusieurs erlenmeyers** dans le four à micro-ondes (quatre par exemple) et d'avoir un **plateau tournant** pour homogénéiser les mélanges et l'énergie, sinon il y a risque de débordements, production de fumées, etc.

5 Équation de la réaction de synthèse:



6 Alcool : $n_0 = \frac{\rho_0}{M_0} \cdot V_0 = \frac{0,81 \times 21,6}{88,0} = 0,20 \text{ mol}$

Acide : $n_1 = \frac{\rho_1}{M_1} \cdot V_1 = \frac{1,08 \times 11,4}{60,0} = 0,205 \text{ mol}$

7 a. Lors du dosage après synthèse, l'acide sulfurique et l'acide acétique restant sont dosés:

$$n_{\text{total acides}} = C_b \cdot V_{E_1}$$

L'acide sulfurique est dosé lors du deuxième dosage:

$$n_{\text{acide sulfurique}} = C_b \cdot V_{E_2}$$

Donc la quantité finale d'acide acétique se calcule par:

$$n_f = n_{\text{total acides}} - n_{\text{acide sulfurique}} = C_b \cdot (V_{E_1} - V_{E_2})$$

b. $n_f = 2,0 \times (5,5 - 2,5) \times 10^{-3} = 6,0 \times 10^{-3} \text{ mol}$

8 a. $n_E = 0,20 - n_f \times \frac{34}{5} = 0,16 \text{ mol};$

$$\rho = \frac{0,16}{0,20} = 0,80 = 80 \%$$

b. Le rendement est nettement supérieur à 65 % en utilisant le four à micro-ondes, car l'eau produite s'évapore: il y a déplacement de l'équilibre. Pour les élèves, on peut simplement leur faire noter que le rendement est nettement meilleur pour une dépense énergétique moindre: l'utilisation du four à micro-ondes permet d'économiser de l'énergie pour un rendement meilleur; c'est de la chimie verte.

8 Économiser les atomes : l'exemple du phénol (p. 446)

1 Le phénol est utilisé dans de nombreuses synthèses de produits pharmaceutiques ou de parfums. L'acétone est utilisé comme solvant, mais également comme intermédiaire de synthèse de plastiques, de médicaments, etc.

2 En 1650, Johann Rudolf GLAUBER (1604-1670) le découvre à l'état impur à partir de la distillation du goudron de houille. En 1834, Friedrich Ferdinand RUNGE (1795-1867) parvient à le purifier.

3 a. Procédé Basf

$$EA_1 = \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_6} + M_{\text{H}_2\text{SO}_4} + 2M_{\text{NaOH}}}$$

$$EA_1 = \frac{94}{78 + 98 + 2 \times 40} = 0,37$$

Un procédé est d'autant plus efficace que l'EA est proche de 1, ce qui n'est pas le cas ici.

Procédé Hock

$$EA_2 = \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}} + M_{\text{CH}_3\text{COCH}_3}}{M_{\text{C}_6\text{H}_6} + M_{\text{C}_3\text{H}_8} + M_{\text{O}_2}}$$

$$EA_2 = \frac{94 + 58}{(78 + 42 + 32)} = 1,0$$

En prenant en compte l'acétone dans le calcul de l'EA, le résultat est égal à 1: la valorisation industrielle de l'acétone contribue donc à une efficacité accrue du procédé.

Procédé Dow (et California Research pour être précis)

$$EA_3 = \frac{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}}}{M_{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} + 2M_{\text{O}_2}} = \frac{94}{92 + 2 \times 32} = 0,60$$

$EA_3 > EA_1$: l'efficacité est plus élevée.

b. Si l'on ne tient pas compte de l'eau comme déchet à recycler, l'EA dans chacun des procédés va augmenter.

4 Le procédé Dow consomme trois à quatre fois plus d'énergie.

9 Le dioxyde de carbone : séquestré ou valorisé ? (p. 447)

1 Gaz à effet de serre : gaz absorbant les rayonnements IR émis par la surface terrestre et contribuant à l'effet de serre. L'augmentation de leur concentration dans l'atmosphère terrestre serait à l'origine du réchauffement climatique récent.

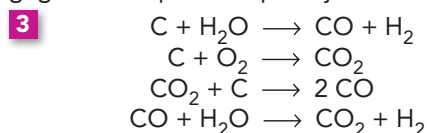
Aquifère : roche perméable comportant une zone conductrice d'eau souterraine permettant l'écoulement et le captage d'une nappe souterraine.

Organismes photosynthétiques : organismes pratiquant la photosynthèse qui permet aux plantes et à certaines bactéries de synthétiser de la matière organique en exploitant la lumière du soleil.

2 a. Un danger d'asphyxie.

b. *Question donnant lieu à une synthèse argumentée.*
Avantages : limitation des émissions de GES et du réchauffement climatique ; synthèse de biocarburants par les algues.

Inconvénients : procédés énergétivores, risque de relargage lors du procédé par injection et stockage.



Exercices (p. 449-461)

1 1. A, B et C ; 2. A et C ; 3. C ; 4. A, B et C ; 5. A et C ; 6. A et C ; 7. A et B ; 8. B et C ; 9. A et B ; 10. B et C ; 11. A et C ; 2 1. A et B ; 2. A.

Application immédiate

3 Calculer une économie d'atomes

Oui, car $EA_1 = \frac{360}{860} = 0,42$ est inférieur à
 $EA_2 = \frac{240}{276} = 0,87$.

4 Interpréter un facteur environnemental

1. $E = 0$: le procédé ne semble pas avoir d'impact environnemental.

2. Le tétrachlorométhane est un solvant présentant des dangers. Il faut s'en protéger et le recycler. Le facteur environnemental n'est donc pas nul. Il faudrait calculer le facteur environnemental réel.

Pour commencer

5 Comprendre les enjeux de la chimie durable

1. *Bio-inspirées* : inspirées de celles contenues dans les êtres vivants (animaux, végétaux).

2. Nourriture, eau potable, pollution, médicaments.

3. Fabriquer les produits à grande échelle, mais aussi proposer des procédés alternatifs plus efficaces et moins polluants.

4. *Environnement* : privilégier les ressources naturelles, améliorer les procédés pour diminuer les pollutions.

Social : permettre l'accès aux soins à des populations.

Économique : permettre l'essor de nouvelles technologies économiquement rentables.

6 Pratiquer une chimie douce

1. Température ambiante et utilisation de bactéries.

2. a. Les ciments usuels sont fabriqués par chauffage d'un mélange d'environ 80 % de calcaire (CaCO_3) et 20 % d'argile ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$).

b. Les polymères sont synthétisés à partir du pétrole.

c. L'épuisement des ressources et l'accroissement de l'effet de serre, entre autres, en sont les principales conséquences environnementales.

3. Les principes de la chimie verte suivants sont respectés : n°s 1, 2, 3, 6, 7, 8 et 12.

7 Utiliser des solvants alternatifs

1. a. MeTHF est issu d'agroressources.

b. Un pétrosolvant est issu du pétrole.

2. Le MeTHF n'irrite pas les voies respiratoires, mais présente néanmoins des risques.

3. Les principes n° 4 et n° 12 (la sécurité est légèrement améliorée puisque le MeTHF n'irrite pas les voies respiratoires ; les étapes d'extraction étant réduites, on limite les risques d'accident) ; les principes n° 5, n° 7, n° 8 (le volume de solvant utilisé est réduit) et n° 10.

8 Limiter les sources de pollution

1. Cancer, malformations congénitales, infertilité, problèmes neurologiques, système immunitaire affaibli sont fréquents.

2. Ce procédé respecte les principes de la chimie verte n°s 1, 3, 8 et 10.

9 Réduire l'émission des gaz à effet de serre

- a.** GIEC : groupe intergouvernemental d'experts sur l'évolution du climat
b. D'autres gaz à effet de serre existent. Pour en tenir compte, la concentration est ramenée en équivalent dioxyde de carbone.
- Réduction de la demande, passage aux énergies renouvelables, captage stockage du dioxyde de carbone, réduction des autres GES sont parmi les mesures les plus efficaces.
- a.** Les puits de carbone forestiers : les forêts permettent une séquestration optimale et naturelle du dioxyde de carbone ou CO_2
b. On évalue cette réduction à 8 gigatonnes environ.

10 Capturer le dioxyde de carbone

- Le dioxyde de carbone contribue à l'effet de serre.
- Cette réutilisation respecte les principes n° 1 et n° 8.
- Ce procédé consiste à traiter les effluents gazeux après la combustion des combustibles.

Pour s'entraîner

11 Recycler les déchets

- Ce sont des catalyseurs.
- a.** Une augmentation du rendement par recyclage du chlorure d'hydrogène.
b. *Environnement* : principes de la chimie verte respectés : n°s 1, 2, 6 et 8.
Social : améliorer le confort des populations.
Économique : permettre l'essor de nouvelles technologies économiquement rentables, etc.

12 Privilégier les ressources naturelles

- Obtenue à partir d'une matière première renouvelable, une matière biosourcée n'est pas nécessairement biodégradable.
- a.** Oui.
b. L'impact environnemental est non négligeable. Envisager d'utiliser des plastiques biodégradables.
- a.** La canne à sucre absorbe du CO_2 pour la photosynthèse. La balance est favorable au PVC biosourcé (le procédé absorbe plus de dioxyde de carbone qu'il n'en émet).
b. *Environnement* : balance GES.
Social : pas de compétition avec la nourriture.
Économique : création d'emplois.
- a.** $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$
b. Addition.
c. Il s'agit du chlorure d'hydrogène HCl :
$$\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCl} + \text{HCl}$$

Il peut être utilisé industriellement.

13 Capturer le dioxyde de carbone

- « Oxy » pour « oxydation ».

- a.** $2 \text{M(s)} + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{MO(s)} \quad (\times 2)$
b. $4 \text{MO(s)} + \text{CH}_4(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O(g)} + 4 \text{M(s)}$
c. $\text{CH}_4(\text{g}) + 2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2(\text{g}) + 2 \text{H}_2\text{O(g)}$
d. $\text{C(s)} ; \text{CO(g)}$.

Il y a moins de pollution avec une oxycombustion.

- Le dioxyde de carbone est récupéré par refroidissement.
- a.** $\text{N}_2(\text{g})$ de l'air.
b. Les gaz à effet de serre indirect, tels que le monoxyde de carbone (CO), les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatils (COV) autres que le méthane, absorbent faiblement les IR, mais favorisent la formation de gaz à effet de serre comme le méthane (CH_4).
- Principes respectés : n°s 1, 6 et 8.
L'énergie thermique récupérée peut servir à la production d'énergie électrique.

14 Pratiquer une chimie douce

- a.** La chimie douce permet de synthétiser des matériaux en s'inspirant du vivant et dans des conditions opératoires modérées.
b. *Biomimétique* : imitant le vivant.
- Pour réduire les problèmes de toxicité et de pollution des colles classiques.
- Hydroxyle et carbonyle.
$$\text{mfp-3(red)} + \text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{mfp-3(ox)} + 2 \text{H}_2\text{O}$$
- Liaisons hydrogène.

15 Valoriser les déchets

- Le propène est trop cher et il est issu de matières premières épuisables.
- a.** Le procédé utilise du glycérol renouvelable à la place de propène d'origine fossile (principe n° 7). Il contribue donc à l'économie de ressources fossiles. Le procédé présente une meilleure économie du nombre de molécules utilisées (principe n° 2) et la production de sous-produits et résidus est réduite (principe n° 8). Il économise l'énergie (n° 6).
b. Le principe n° 4 n'est pas respecté : l'épichlorhydrine est toxique.
- Addition.

16 Limiter l'usage des solvants

- Chauffage à reflux* : chauffage à ébullition sans perte de matière, augmentation de la vitesse.
Mélange intime : augmentation de la vitesse de la réaction.
- a.** Protocole 1 : acide nitrique ; protocole 2 : dioxyde de manganèse.
b. $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{O}_2 + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- Les réactifs utilisés dans le protocole 1 sont plus dangereux que ceux utilisés dans le protocole 2.
- Protocole 1* :
$$n(\text{oïne}) = \frac{6,0}{212} = 2,8 \times 10^{-2} \text{ mol} ;$$

$$n(\text{ile}) = \frac{4,5}{210} = 2,1 \times 10^{-2} \text{ mol} ;$$

$$R = 0,75 = 75 \text{ \%}.$$

Protocole 2 :

$$n(\text{oïne}) = \frac{1,0}{212} = 4,7 \times 10^{-3} \text{ mol};$$

$$n(\text{ile}) = \frac{0,7}{210} = 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol};$$

$$R = 0,7 = 70 \text{ \%}.$$

5. Gain d'énergie pour un rendement équivalent, réactifs moins dangereux, pas de solvant.

17 Économiser les atomes

$$1. \frac{2 \times 113}{2 \times 98 + 164 + 3 \times 98 + 8 \times 17} = 0,29 = 29 \text{ \%}.$$

Il y a peu d'économie.

$$2. a. \frac{113}{56 + 2 \times 27 + 18 + 2} = 0,87 = 87 \text{ \%}$$

Procédé plus économe en atomes.

$$b. \frac{113 + 17}{56 + 2 \times 27 + 18 + 2} = 0,1 = 100 \text{ \%}$$

Le recyclage permet d'augmenter l'économie d'atomes.

c. Pour le dihydrogène :

H220 : Gaz extrêmement inflammable.

Pour l'acide cyanhydrique :

H224 : Liquide et vapeurs extrêmement inflammables.

H330 : Mortel par inhalation.

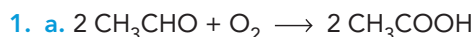
H410 : Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets néfastes à long terme.

d. Travailler avec des conditions opératoires sûres ; réduire les risques d'accident.

Il s'agit de deux principes très importants dans le cadre d'une chimie verte. Le procédé ne s'intègre donc pas véritablement, malgré une économie d'atome plus importante, dans le cadre d'une chimie verte.

Pour aller plus loin

18 Utiliser des catalyseurs performants

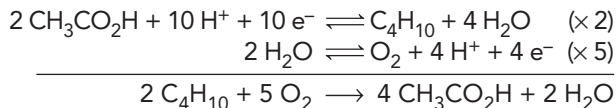


b. Le produit courant est le vinaigre.

2. a. Le mélange naphta / butane provient du pétrole.

b. Ce mélange est cher et conduit à de nombreux sous-produits.

c.



3. Distillation fractionnée : séparation des composants d'un mélange en fonction de leur température d'ébullition.



$$b. \frac{60}{32 + 28} = 1$$

c. Elle n'est pas strictement égale à 1 à cause de réactions parasites.

5. a. Le procédé Monsanto permet d'abaisser la température et la pression.

b. Le catalyseur est moins cher et plus sélectif.

c. Un catalyseur très sélectif favorise la production du produit désiré par rapport aux produits secondaires.

d. Les déchets ont été réduits grâce à la sélectivité du catalyseur.

e. Le TOF est la quantité de substrat converti par le catalyseur par unité de temps.

6. Cette technique économise les ressources épuisables.

19 À chacun son rythme

1. Masse molaire de l'oxirane :

$$M(\text{oxi}) = 2 M(\text{C}) + 4 M(\text{H}) + M(\text{O}) = 24,0 + 4,00 + 16,0$$

$$M(\text{oxi}) = 44,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

2. a. Voie classique :

$$M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{Cl}_2) = 71,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Oxydation catalytique :

$$M(\text{C}_2\text{H}_4) = 28,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$M(\text{O}_2) = 32,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

$$b. \text{ Voie classique : } EA_1 = \frac{44,0}{28 + 71,0 + 74,1} = 0,25.$$

$$\text{Oxydation catalytique : } EA_2 = \frac{44,0}{28 + 0,5 \times 32,0} = 1,0.$$

3. L'oxydation catalytique est le procédé le plus performant.

20 Green acrostic

Traduction du texte et des questions :

« S. TANG, R. BOURNE, R. SMITH et M. POLIAKOFF, scientifiques à l'École de chimie (université de Nottingham), proposent un résumé des 12 principes de la chimie verte avec le moyen mnémotechnique "productively" (efficacement) :

Limiter les déchets.

Matières premières renouvelables.

Supprimer les réactions par étapes.

Produits chimiques dégradables.

Utiliser des méthodes de synthèse sans danger.

Catalyseurs.

Température ambiante et pression atmosphérique.

Contrôle en temps réel.

Peu de sous-produits.

Facteur E, maximaliser la quantité de produit obtenu.

Produits chimiques peu toxiques.

Oui, c'est sûr.

1. Justifier le titre de l'exercice.

2. Pourquoi le terme "productively" est-il associé au concept de chimie verte ?

3. Lequel des principes pourrait s'appliquer au concept de "chimie douce" ?

4. Les principes illustrant les lettres O, C, V et E sont souvent liés : pourquoi ? »

1. Un acrostiche, du grec *akrostikhos* (*akros*, haut, élevé et *stichos*, le vers), est un poème basé sur une figure de style : les initiales de chaque vers, lues verticalement de haut en bas, composent un mot en lien avec le poème.

2. La chimie verte conduit à mettre en œuvre des procédés plus efficaces.

3. T : température ambiante et pression atmosphérique.

4. Le principe n° 9 (préférer les réactions catalysées) conduit à réduire le nombre d'étapes, réduire le nombre de déchets et limiter les réactions parasites.

21 Calculer un facteur environnemental réel

1. a. $E = \frac{92}{3 \times 304} = 0,1$.

b. E grand : *impact environnemental néfaste*.

2. a. Non.

b. Soude : $6,5 \times 10^{-1} - 3 \times 1,6 \times 10^{-2} = 0,60$ mol, soit 24 g.

Glycérol : $1,6 \times 10^{-2}$ mol, soit 1,5 g.

c. Un solvant : il favorise le contact entre les réactifs.

d. Le relargage.

e. Il n'est pas tenu compte des déchets générés par l'excès des réactifs, le solvant, etc.

3. a. Déchet : glycérol : 1,5 g ; éthanol : 16 g ; soude restante : 24 g ; sel : 40 g.

b. $E = \frac{1,5 + 16 + 24 + 40}{14,5} = 5,6$

c. Le facteur E réel est plus grand et s'est éloigné de 0.

d. La soude est corrosive et l'éthanol inflammable. Le facteur E ne tient pas compte du recyclage des effluents.

4. Le facteur E diminue.

5. L'énergie consommée par kilogramme ou par tonne de savon produit doit être prise en compte.

22 Améliorer les procédés

1. a. Le procédé Leblanc rejette HCl et CaS.

b. Dans l'air : toxicité par inhalation.

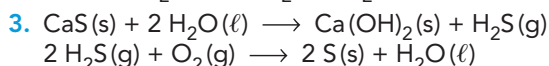
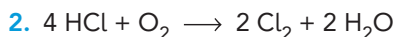
Dans les rivières : acidification.

c. H315 : Provoque une irritation cutanée.

H319 : Provoque une sévère irritation des yeux.

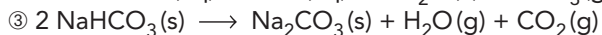
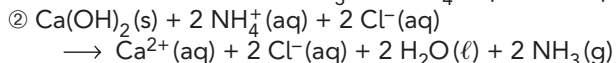
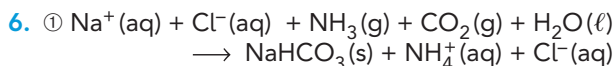
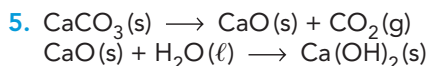
H335 : Peut irriter les voies respiratoires.

H400 : Très toxique pour les organismes aquatiques.



4. a. La saumure est une solution aqueuse d'eau salée concentrée.

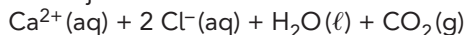
b. Le nom chimique de la craie est le carbonate de calcium.



7. L'hydrogénocarbonate de sodium est isolé par filtration.

8. a. L'ammoniac est le gaz recyclé.

b. Espèces rejetées :



c. Espèces peu polluantes.

9. a. On doit réduire l'émission de dioxyde carbone car c'est un GES.

b. Dans le four à chaux.

23 Utiliser des solvants verts

1. Le lactate d'éthyle est un solvant issu de la biomasse, dégradé, peu dangereux, soluble avec l'eau et les solvants organiques.

2. a. Parce qu'il y a production d'acide lactique.

b. Les ions OH^- .

3. a. Masse de lactate de calcium formé :

$$n(\text{gluc}) = \frac{10000 \times 10^3}{180} = 5,56 \times 10^4 \text{ mol};$$

$$n(\text{acide}) = 2 \times 5,56 \times 10^4 = 1,11 \times 10^5 \text{ mol};$$

$$n(\text{lactate}) = \frac{1,11 \times 10^5 \times 0,86}{2} = 4,77 \times 10^4 \text{ mol};$$

$$m(\text{lactate}) = 4,77 \times 10^4 \times 218 = 1,04 \times 10^7 \text{ g}.$$

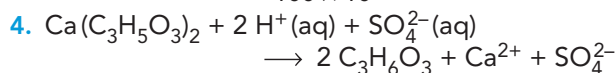
b. Masse de chaux :

$$n(\text{chaux}) = \frac{1,11 \times 10^5}{2} = 5,56 \times 10^4 \text{ mol};$$

$$m(\text{chaux}) = 5,56 \times 10^4 \times 74 = 4,11 \times 10^6 \text{ g}.$$

c. Concentration massique en lactate de calcium :

$$t = \frac{m(\text{lactate})}{V} = \frac{1,04 \times 10^7}{100 \times 10^6} = 0,10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$



Retour sur l'ouverture du chapitre

24 Pratiquer une chimie douce

1. *Symbiose* : association de plusieurs organismes vivants qui s'apportent un bénéfice mutuel.

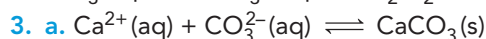
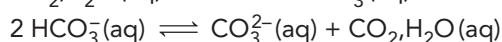
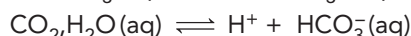
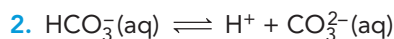
Endoderme : feuillet interne de l'embryon.

Photosynthèse : synthèse de substances organiques réalisée par certains organismes à partir d'eau et de dioxyde de carbone, en présence de lumière.

Granulat : ensemble de matériaux inertes comme les cailloux, le gravier, le sable, etc.

Anthropique : qui résulte d'une action humaine.

Un *pilote industriel* met en œuvre un procédé industriel.



b. Pour retrouver l'équation (1), on « additionne » les deux équations précédentes.

4. Le procédé peut s'inscrire dans la chimie douce car il est inspiré du vivant et mis en œuvre à basse température.

5. Car le dioxyde de carbone est un GES.



Comprendre un énoncé

25 Comparaison de deux synthèses

1. Chauffage à reflux : chauffage à ébullition sans perte de matière, augmentation de la vitesse.

2. a. $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CO}_2^-$

b.



c. Cette synthèse est une réaction de substitution.

3. a. Procédé 1 : $\text{EA}_1 = 0,64$;
procédé 2 : $\text{EA}_2 = 0,88$.

c. Le procédé 2 est le plus efficace.

4. et 5. En plus de l'économie d'atomes réalisée avec le procédé catalytique, les principes n^{os} 1, 3 et 12 sont respectés. Le procédé peut s'inscrire ainsi dans le cadre d'une chimie verte.

Contrôle de la qualité par dosage

Chapitre 18

Activités

1 Dosage par étalonnage (p. 464-465)

A Avec un spectrophotomètre

Matériel et produits

Paillasse professeur

- Une bouteille de sirop de menthe (type Teisseire) ;
- deux spectrophotomètres et des cuves ;
- 1,0 L de solution mère S_0 en bleu patenté à la concentration $C_0 = 1,0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (11,6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) : solution obtenue par dilution d'un facteur 100 d'une solution à 1,16 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

Paillasse élève

- deux burettes graduées de 25,0 mL ;
- une pipette jaugée de 10,0 mL et un pipeteur ;
- une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- cinq tubes à essais avec un support et des bouchons ;
- un petit bécher de transvasement de 150 mL ;
- de l'eau distillée.

1 Préparer une *échelle de teinte* en bleu patenté en diluant la solution mère S_0 .
Chaque solution fille a un volume V_{sol} égal à 10,0 mL.

Par exemple :

Solution fille	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Volume V_0 de S_0 (mL)	10,0	8,0	6,0	4,0	2,0
Volume V_{eau} d'eau (mL)	0,0	2,0	4,0	6,0	8,0
Volume V_{sol} des solutions (mL)	10,0	10,0	10,0	10,0	10,0
Facteur de dilution $F = \frac{V_{\text{sol}}}{V_0}$	1,00	1,25	1,67	2,50	5,00
Concentration C en bleu patenté ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) $C = \frac{C_0}{F}$	10	8	6	4	2

Mesurer ensuite l'absorbance A de chaque solution avec le spectrophotomètre réglé sur la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$.

Tracer la *courbe d'étalonnage* $A = f(C)$.

Diluer dix fois le sirop de menthe et mesurer l'absorbance du sirop de menthe dilué sans modifier les réglages du spectrophotomètre. Déduire graphiquement la valeur de $C_{\text{sirop dilué}}$, puis C_{sirop} .

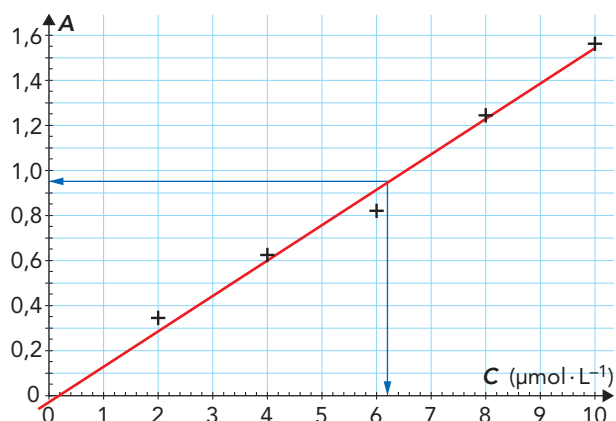
2 Le spectrophotomètre doit être réglé sur la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 640 \text{ nm}$, car, à cette longueur d'onde, l'absorbance du bleu patenté est maximale et celle du colorant jaune tartrazine, également présent dans le sirop de menthe, est nulle.

3 Résultat des mesures :

Solution fille	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
Concentration C en bleu patenté ($\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	10	8	6	4	2
Absorbance	1,56	1,24	0,82	0,62	0,34

Sirop de menthe dilué dix fois : $A_{\text{sirop dilué}} = 0,95$.

Courbe d'étalonnage :



Graphiquement, pour $A_{\text{sirop dilué}} = 0,95$, on lit :

$$C_{\text{sirop dilué}} = 6,2 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Le sirop ayant été dilué dix fois, la concentration C_{E131} en bleu patenté dans le sirop est donc :

$$C_{\text{E131}} = 10 \times 6,2 = 62 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4 Concentration massique :

$$t_{\text{E131}} = C_{\text{E131}} \cdot M(\text{E131})$$

$$t_{\text{E131}} = 62 \times 10^{-6} \times 1159,4 = 7,2 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$t_{\text{E131}} = 72 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

En buvant 0,2 L de ce sirop, l'élève ingère une masse de colorant égale à $72 \times 0,20 = 14,4 \text{ mg}$, soit $\frac{14,4}{60} = 0,24 \text{ mg}$ de colorant par kilogramme de masse corporelle.

La DJA étant de 2,5 mg de colorant par kilogramme, l'élève ne la dépasse pas s'il ingère 0,2 L de ce sirop de menthe.

5 Doser une espèce chimique par étalonnage avec un spectrophotomètre consiste à déterminer la concentration de cette espèce chimique en comparant son absorbance à l'absorbance de solutions étalon de concentrations connues.

On mesure l'absorbance des solutions étalon.

On trace la courbe d'étalonnage.

On mesure l'absorbance de l'espèce chimique dans la solution.

On détermine sa concentration soit par lecture graphique, soit à partir de l'équation modélisant le graphe.

B Avec un conductimètre

Matériel et produits

Paillasse professeur

1,0 L de solution mère S_0 de chlorure de sodium à la concentration $C_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($t_0 = 0,59 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$).

Paillasse élève

- Deux burettes graduées de 25,0 mL ;
- cinq tubes à essais avec un support et des bouchons ;
- un conductimètre avec cellule conductimétrique ;

- une fiole jaugée de 100,0 mL ;
- un petit bécher de 150 mL ;
- un verre à pied ;
- une ampoule de sérum physiologique de 5,0 mL ;
- une solution étalon pour étalonnage du conductimètre ;
- de l'eau distillée.

1 Facteur de dilution : $F = \frac{V_t}{V_0}$, avec $V_t = 20,0 \text{ mL} = V_0 + V_{\text{eau}}$ et $C_i = \frac{C_0}{F}$

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
F	1,0	1,25	1,67	2,50	5,00
V_0 (mL)	20,0	16,0	12,0	8,0	4,0
V_{eau} (mL)	0,0	4,0	8,0	12,0	16,0
C_i (mmol · L ⁻¹)	10	8	6	4	2

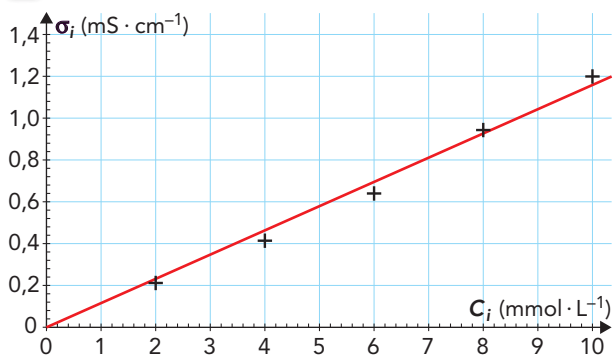
2

Solution	S_0	S_1	S_2	S_3	S_4
σ'_i (mS · cm ⁻¹)	1,26	1,01	0,71	0,48	0,28
$\sigma_i = \sigma'_i - \sigma_{\text{ED}}$ (mS · cm ⁻¹)	1,19	0,94	0,64	0,41	0,21
C_i (mmol · L ⁻¹)	10	8	6	4	2

3 La valeur non nulle de la conductivité de l'eau distillée σ_{ED} est due à la présence d'ions, en faible quantité, dissous dans l'eau distillée.

La conductivité $\sigma_i = \sigma'_i - \sigma_{\text{ED}}$ représente la conductivité des ions chlorure et sodium dans les solutions.

4 Courbe d'étalonnage :



5 a. Le graphe est une droite passant par l'origine. La conductivité σ_i est donc proportionnelle à la concentration C_i en chlorure de sodium des solutions étalon.

b. Ainsi, $\sigma_i = k \cdot C_i$.

Une modélisation avec Excel® donne $\sigma_i = 0,115 \times C_i$.

6 Loi de Kohlrausch : la conductivité σ d'une solution diluée d'une espèce ionique dissoute est proportionnelle à sa concentration C en soluté apporté :

$$\sigma = k \cdot C$$

7 a. $\sigma_{\text{sérum dilué}} = 0,90 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$, donc :

$$C_{\text{sérum dilué}} = \frac{\sigma_{\text{sérum dilué}}}{0,115} = \frac{0,90}{0,115} = 7,82 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. La solution de sérum physiologique ayant été diluée vingt fois :

$$C_{\text{sérum}} = 20 \times C_{\text{sérum dilué}} = 20 \times 7,82 = 0,156 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$c. t_{\text{sérum}} = C_{\text{sérum}} \cdot M(\text{NaCl}) = 0,156 \times 58,5 \approx 9,1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

8 Incertitude relative :

$$100 \times \frac{|t_{\text{sérum}} - t|}{t} = 100 \times \frac{0,1}{9,0} = 1,1 \, \%.$$

9 a. Les mesures de huit groupes d'élèves donnent les résultats suivants pour $t_{\text{sérum}}$ en $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$:

8,8; 9,1; 9,0; 9,2; 9,1; 8,9; 9,0; 8,7.

$$t_{\text{moy}} = 8,975 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} \approx 9,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. L'écart type de la série de mesures est :

$$\sigma_{n-1} = 0,16 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c. Avec un intervalle de confiance de 95 % et pour $n = 8$ mesures, le coefficient de Student est $k = 2,37$. L'incertitude de répétabilité est alors :

$$U(t_{\text{sérum}}) = 2 \times \frac{0,16}{\sqrt{8}} = 0,13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Donc, finalement, $t_{\text{moy}} = 9,0 \pm 0,13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, soit un encadrement :

$$8,87 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} < t_{\text{moy}} < 9,13 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

d. Pour diminuer l'incertitude relative du résultat de la mesure, il faudrait augmenter le nombre de mesures.

Manuel numérique

Simulation : Spectrophotomètre (KMnO_4) et spectrophotomètre (E131).

Simulation : Courbe d'étalonnage (dosage du colorant E131).

Animation : Préparation d'une échelle de teinte en bleu patenté.

2 Dosage par titrage conductimétrique (p. 466)

A Titrage d'un déboucheur pour canalisation

Matériel et produits

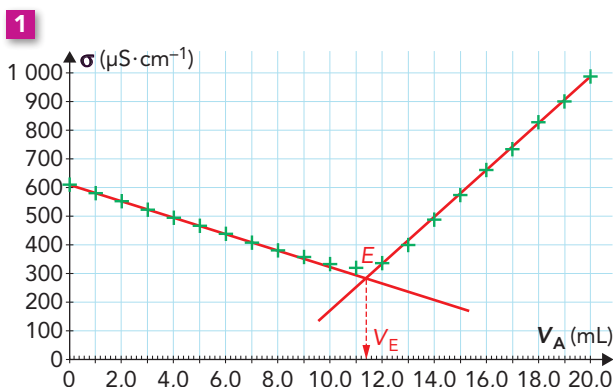
Paillasse professeur

- Un flacon de Destop® (attention : les nouvelles solutions sont à 10 % en masse en hydroxyde de sodium NaOH et non plus à 20 % en masse);
- 1,0 L de solution de Destop® diluée 100 fois;
- 1,0 L de solution d'acide chlorhydrique à la concentration $C_A = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Paillasse élève

- Une burette graduée de 25,0 mL;
- un bécher de 250 mL pour le titrage;
- deux petits béchers de 150 mL de transvasement;
- une pipette jaugée de 20,0 mL et un pipeteur;
- une éprouvette graduée de 100 mL;
- un conductimètre avec la cellule conductimétrique;
- un agitateur magnétique avec son barreau aimanté;
- une solution étalon pour étalonnage du conductimètre;
- de l'eau distillée.

B Exploitation des résultats

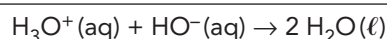
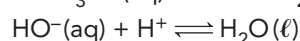
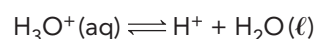


Le graphe présente deux parties quasi linéaires :

- une première partie pour laquelle la conductivité diminue;
- une seconde partie pour laquelle la conductivité augmente.

2 On linéarise les deux parties du graphe. Le point équivalent E est le point d'intersection entre les deux portions de droites: $V_E = 11,4 \text{ mL}$.

3 Équation de la réaction :



4 On a $n_0 = C_B \cdot V_B$ et $n_E = C_A \cdot V_E$.

5 À l'équivalence du titrage, $n_0 = n_E$, donc :
$$C_B \cdot V_B = C_A \cdot V_E$$

6 Concentration :

$$C_B = C_A \cdot \frac{V_E}{V_B} = 5,0 \times 10^{-2} \times \frac{11,4}{20,0} = 2,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

($2,85 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ gardé en mémoire).

Concentration :

$$C_0 = 100 \times C_B = 100 \times 2,85 \times 10^{-2} \\ = 2,85 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \approx 2,9 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

7 Les principales sources d'erreur sont :

– erreur sur le prélèvement du volume V_B avec la pipette jaugée de 20,0 mL ;

- erreur sur la lecture de V_E ;
- erreur sur la détermination graphique de V_E ;
- erreur sur la concentration C_A de la solution S_A .

Compléments

Masse de 50,0 mL de solution de Destop® : 55,3 g

Masse de NaOH dans $V_0 = 50,0$ mL de Destop® :

$$m = C_0 \cdot V_0 \cdot M(\text{NaOH})$$

$$m = 2,85 \times 50 \times 10^{-3} \times 40 = 5,7 \text{ g}.$$

Pourcentage massique en NaOH :

$$P = 100 \times \frac{5,7}{55,3} = 10,3 \text{ \%}.$$

Écart relatif de 3 %.

Manuel numérique 20

Animation :
Détermination du point équivalent d'un titrage acido-basique par conductimétrie.

3 Dosage par titrage pH-métrique (p. 467)

A Titrage direct d'une solution d'aspirine

Matériel et produits

Paillasse professeur

1,0 L de solution d'hydroxyde de sodium à la concentration $C_B = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Paillasse élève

- Une burette graduée de 25,0 mL ;
- un bécher de 150 mL pour le titrage ;
- deux petits béchers de 150 mL de transvasement ;
- une pipette jaugée de 20,0 mL et un pipeteur ;
- une fiole jaugée de 500,0 mL ;

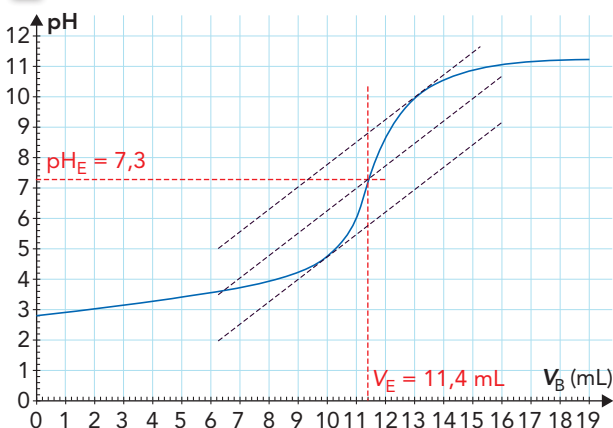
- un mortier avec son pilon ;
- un entonnoir à solide ;
- un cachet d'aspirine du Rhône® contenant 500 mg d'aspirine ;
- un pH-mètre avec la cellule pH-métrique ;
- un agitateur magnétique avec son barreau aimanté ;
- du bleu de bromothymol ;
- des solutions étalon pour étalonnage du pH-mètre ;
- de l'eau distillée.

B Exploitation des résultats

1 L'équivalence est repérée par le changement de coloration jaune → bleu dans le bécher.

Le pH de la solution dans le bécher augmente alors brusquement.

2 Graphe $\text{pH} = f(V_B)$:

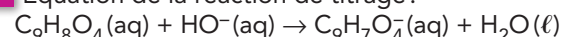


3 Avec la méthode des tangentes parallèles, le point équivalent E a pour coordonnées :

$$\text{pH}_E = 7,3 ; V_E = 11,4 \text{ mL}.$$

4 Comme $\text{pH}_E = 7,3$ appartient à la zone de virage de l'indicateur coloré ([6,0-7,6]), le bleu de bromothymol est un indicateur coloré adapté au titrage.

5 Équation de la réaction de titrage :



6 À l'équivalence du titrage, $n_0 = n_E$, donc :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$$

7 a. Concentration :

$$C_A = C_B \cdot \frac{V_E}{V_A} = 1,0 \times 10^{-2} \times \frac{11,4}{20,0} = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

b. Les mesures de huit groupes d'élèves donnent les résultats suivants pour la concentration C_A en $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$:

5,4 ; 5,6 ; 5,7 ; 6,0 ; 5,9 ; 5,7 ; 5,8 ; 5,5.

$$C_{\text{Amoy}} = 5,7 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c. Écart type : $\sigma_{n-1} = 0,19 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

d. Avec un intervalle de confiance de 95 % et pour $n = 8$ mesures, le coefficient de Student est $k = 2,37$. L'incertitude de répétabilité est alors :

$$U(C_{\text{Amoy}}) = 2 \times \frac{0,19}{\sqrt{8}} = 0,16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

donc $C_{\text{Amoy}} = 5,7 \pm 0,16 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$,

soit un encadrement :

$$5,54 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} < C_{\text{Amoy}} < 5,86 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

8 Avec $C_{\text{moy}} = 5,7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$m_A = C_{\text{moy}} \cdot V_{\text{sol}} \cdot M = 5,7 \times 10^{-3} \times 500,0 \times 10^{-3} \times 180$$

$$m_A = 0,513 \text{ g} = 513 \text{ mg},$$

soit une incertitude relative de 2,6 % avec la valeur indiquée sur le médicament (500 mg).

9 Dans un titrage conductimétrique, le graphe est constitué de deux demi-droites. Il n'y a donc pas de difficultés pour repérer graphiquement le point correspondant à l'équivalence situé à l'intersection entre les deux demi-droites. Par contre, dans un dosage pH-métrique, la qualité du résultat dépend du tracé de la courbe et en particulier des points encadrant le point d'équivalence. Il faut donc resserrer les mesures au voisinage de l'équivalence afin d'avoir un plus grand nombre de points et donc un tracé plus précis.

Manuel numérique 20

Animation :
Détermination du point équivalent d'un titrage acido-basique avec la méthode des tangentes.

Animation :
Détermination du point équivalent d'un titrage acido-basique avec la méthode de la courbe dérivée.

4 Dosage par titrage colorimétrique (p. 468)

Matériel et produits

Paillasse professeur

- Un flacon de Bétadine® ;
- 1,0 L de solution diluée de Bétadine® diluée 10 fois.
- 1,0 L de solution de thiosulfate de sodium à la concentration $C_2 = 5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

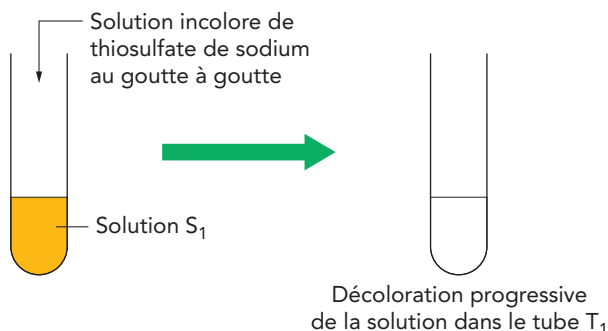
Paillasse élève

- Trois tubes à essais ;
- un compte-gouttes ;

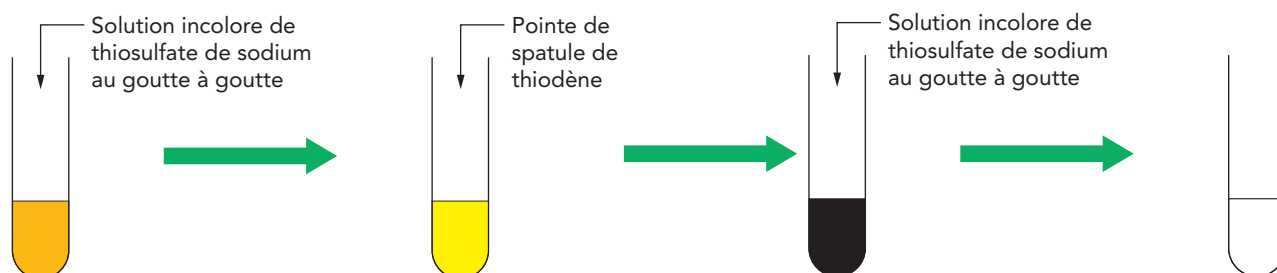
- une burette graduée de 25,0 mL ;
- un erlenmeyer de 150 mL pour le titrage ;
- deux petits béchers de 150 mL de transvasement ;
- une pipette jaugée de 10,0 mL et un pipeteur ;
- un agitateur magnétique avec son barreau aimanté ;
- du thiodène ou de l'empois d'amidon ;
- une spatule métallique ;
- de l'eau distillé.

A Expériences préliminaires

1 Expérience dans le tube T_1 :

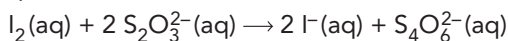


Expérience dans le tube T_2 :



L'ajout de thiodène à la solution jaune-clair du tube T_2 colore la solution en noir. Lorsqu'on continue à ajouter la solution de thiosulfate de sodium, la solution passe, à la goutte près, du noir à l'incolore.

2 Équation de la réaction :



3 La décoloration dans T_1 étant progressive, elle n'est pas facilement repérable.

4 a. La décoloration de la solution dans le tube T_2 est maintenant facilement repérable.

B Dosage du diiode de l'antiseptique

5 À l'équivalence du titrage : $n_1(\text{I}_2) = \frac{n_E(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$.

6 On a $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot \frac{V_E}{2}$, soit $C_1 = C_2 \cdot \frac{V_E}{2 \cdot V_1}$.

Or, $V_E = 16,2 \text{ mL}$, donc :

$$C_1 = 5,0 \times 10^{-3} \times \frac{16,2}{2 \times 10,0} = 4,05 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_1 \approx 4,1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

La solution ayant été diluée dix fois :

$$C_0 = 10 \times C_1 = 4,05 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

7 Dans $V_0 = 100 \text{ mL}$ de solution S_0 , la quantité de diiode est :

$$\begin{aligned} n_0 &= C_0 \cdot V_0 = 4,05 \times 10^{-2} \times 100 \times 10^{-3} \\ n_0 &= 4,05 \times 10^{-3} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Le thiodène est un indicateur de fin de réaction, car il permet de repérer le moment où tout le diiode a réagi avec les ions thiosulfate.

b. L'équivalence est alors repérée par le changement de coloration noir $\rightarrow$ incolore de la solution.

8 Une molécule de polyvidone est associée à une molécule de diiode, donc $n_p = n_0 = 4,05 \times 10^{-3} \text{ mol}$. La masse de polyvidone est :

$$m_p = n_p \cdot M(\text{polyvidone}) = 4,05 \times 10^{-3} \times 2362,8$$

$$m_p = 9,57 \text{ g} \approx 9,6 \text{ g}.$$

L'étiquette du flacon indique 10,00 g dans 100 mL, soit une incertitude relative de 4 %.

9 À l'équivalence du titrage de la réaction $aA + bB \rightarrow cC + dD$ on a la relation :

$$\frac{n_0(A)}{a} = \frac{n_E(B)}{b}$$

Manuel numérique 20

Animation :
Détermination du point équivalent d'un titrage acido-basique avec une méthode colorimétrique.

Exercices (p. 475-485)

QCM

- 1** 1. A et B ; 2. C ; 3. C ; **2** 1. A et C ; 2. B ; 3. C ; 4. C ; **3** 1. A ; 2. A et C ; 3. A et C.

Application immédiate

4 Doser par titrage conductimétrique

1. $V_E = 6,8 \text{ mL}$

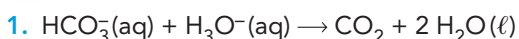
2. $C_A = 6,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$m_A = n_A \cdot M_A = C_A \cdot V_A \cdot M_A$$

$$m_A = 6,8 \times 10^{-3} \times 100,0 \times 10^{-3} \times 180$$

$$m_A = 1,2 \times 10^{-1} \text{ g}$$

5 Doser par titrage pH-métrique



2. $V_E = 14,5 \text{ mL}$

3. $C_B = 5,8 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Pour commencer

6 Utiliser la loi de Beer-Lambert

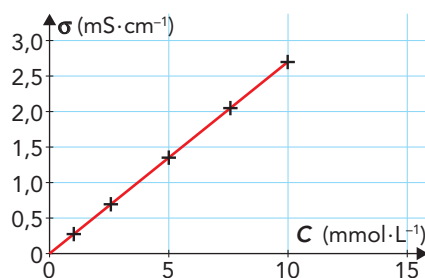
1. Le graphe $A = f(C)$ est une courbe d'étalonnage.

2. La loi de Beer-Lambert est vérifiée, car le graphe $A = f(C)$ est une droite passant par l'origine. Ainsi, ces deux grandeurs sont proportionnelles entre elles : $A = k \cdot C$.

3. En reportant la valeur de $A_S = 0,64$, on détermine graphiquement la valeur de l'abscisse correspondante : $C_S = 4,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7 Utiliser la loi de Kohlrausch

1. Voir $\sigma = f(C)$ ci-dessous.



2. La loi de Kohlrausch est vérifiée, car on obtient une droite passant par l'origine.

3. $k = 0,27 \text{ mS} \cdot \text{L} \cdot \text{mmol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, d'où : $\sigma = 0,27 C$.

4. On en déduit que :

$$C_S = \frac{1,23}{0,27} = 4,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_0 = 100 \times C_S = 4,6 \times 10^2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$C_0 = 4,6 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

8 Établir une relation à l'équivalence

1. Le réactif titrant est l'ion permanganate et le réactif titré est l'ion fer (II).
2. La réaction support du titrage doit être rapide, totale et unique.
3. a. L'équivalence du titrage correspond à un mélange stœchiométrique du réactif titrant et du réactif titré. Les réactifs sont alors totalement consommés.
b. La stœchiométrie de la réaction conduit à la relation :

$$\frac{n_0(\text{Fe}^{2+})}{5} = \frac{n_E(\text{MnO}_4^-)}{1}$$

9 Doser une espèce par titrage direct

1. Voir le document 6, p. 468 du manuel. L'erlenmeyer contient la solution S_1 de Lugol® à titrer, de volume $V_1 = 10,0$ mL, et la burette graduée contient la solution titrante S_2 de thiosulfate de sodium à la concentration $C_2 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 2. Voir le tableau d'avancement à l'équivalence du titrage, p. 622 du manuel.
 3. Du tableau d'avancement, on déduit :
- $$x_{\max} = C_1 \cdot V_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{2}$$
4. On obtient ainsi $C_1 = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

10 Justifier l'évolution de la conductivité

1. Voir le document 4, p. 466 du manuel.
Solution titrante S_B d'hydroxyde de sodium dans la burette graduée.
Solution titrée S_A d'acide chlorhydrique dans le bécher.
2. $V_E = 11$ mL.
3. a. Avant l'équivalence, le réactif limitant est l'ion hydroxyde.
b. La concentration en ions chlorure ne varie pas au cours du dosage, car c'est un ion spectateur et on néglige l'effet de dilution.
c. Lors des ajouts successifs de solution d'hydroxyde de sodium, les ions $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$ sont consommés et remplacés par des ions $\text{Na}^+(\text{aq})$ moins conducteurs, apportés par le réactif titrant. La conductivité globale de solution diminue.
4. a. Après l'équivalence, le réactif limitant est l'ion $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$. En effet, celui-ci a été totalement consommé à l'équivalence.
b. La conductivité σ s'écrit donc :
$$\sigma = \lambda(\text{HO}^-) \cdot [\text{HO}^-] + \lambda(\text{Na}^+) \cdot [\text{Na}^+] + \lambda(\text{Cl}^-) \cdot [\text{Cl}^-]$$

c. Comme on ajoute des ions $\text{HO}^-(\text{aq})$ et $\text{Na}^+(\text{aq})$, après l'équivalence, la conductivité σ augmente.

11 Doser par titrage pH-métrique

1. Voir le document 5, p. 467 du manuel.
Solution S_B d'hydroxyde de sodium, de concentration $C_B = 2,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la burette graduée.
Solution S_A d'acide méthanoïque, de concentration C_A à déterminer et de volume $V_A = 20,0$ mL dans le bécher.
2. $\text{HCOOH}(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) \rightarrow \text{HCOO}^-(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}(\ell)$

3. $V_E = 9,0$ mL.

4. À l'équivalence :

$$n_0(\text{HCOOH})_{\text{titrée dans SA}} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée à l'équivalence}}$$

soit :

$$C_A \cdot V_A = C_B \cdot V_E$$

5. $C_A = 1,125 \times 10^{-2} = 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

12 Utiliser la courbe dérivée

1. La méthode de la dérivée conduit au volume équivalent :

$$V_E = 14,0 \text{ mL}$$

(abscisse du maximum de la courbe dérivée)

2. À l'équivalence du titrage, on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs.

À l'équivalence :

$$n_A(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_{\text{titrée dans 10 mL de } S_0} = n(\text{HO}^-)_{\text{versée à l'équivalence}}$$

soit :

$$n_A = C_B \cdot V_E$$

3. On en déduit :

$$n_0 = 10 \cdot n_A = 10 \cdot C_B \cdot V_E$$

4. On en déduit :

$$m_0 = n_0 \cdot M_A = 10 \cdot C_B \cdot V_E \cdot M_A$$

$$m_0 = 10 \times 4,00 \times 10^{-2} \times 14,0 \times 10^{-3} \times (6 \times 12,0 + 8 \times 1,0 + 6 \times 16,0)$$

$$m_0 = 0,986 \text{ g.}$$

L'incertitude relative entre la valeur trouvée et l'indication du fabricant vaut :

$$\frac{|m_0 - m|}{m} = \frac{1000 - 986}{1000} = 1,4 \times 10^{-2} = 1,4 \%$$

13 Utiliser un indicateur de fin de réaction

1. Voir document 6, p. 468 du manuel.
Solution titrante S_2 de diiode, de concentration $C_2 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la burette graduée.
Solution titrée S_1 d'acide ascorbique, de volume $V_1 = 10,0$ mL dans l'erlenmeyer.
 2. L'indicateur de fin de réaction permet de mieux repérer l'équivalence. Sans thiodène, le changement de couleur à l'équivalence est jaune clair à incolore, donc difficile à visualiser.
 3. Avec le thiodène, le changement est bleu-noir à incolore, donc facile à visualiser.
 4. À l'équivalence du titrage on a :
- $$n_1(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)_{\text{titrée}} = n(\text{I}_2)_{\text{versée à l'équivalence}}$$
- soit $n_1 = C_2 \cdot V_E = 2,0 \times 10^{-3} \times 15,1 \times 10^{-3}$
 $= 3,02 \times 10^{-5} \text{ mol} = 3,0 \times 10^{-5} \text{ mol.}$
5. Masse de vitamine C dosée :
- $$m_1 = n_1 \cdot M = 3,02 \times 10^{-5} \times 176$$
- $$m_1 = 5,31 \times 10^{-3} \text{ g} \approx 5,3 \times 10^{-3} \text{ g} = 5,3 \text{ mg.}$$
- Le résultat est en accord avec l'indication de l'ampoule (5 mg).

14 Choisir un indicateur coloré

1. Il est possible de repérer l'équivalence de ce titrage en réalisant, par exemple, un titrage par pH-métrie. L'équivalence sera alors repérée lors du saut de pH et sera déterminée précisément par la méthode des tangentes ou la méthode de la courbe dérivée.
2. L'indicateur coloré doit être tel que sa zone de virage contient le pH à l'équivalence, soit $\text{pH}_E = 7$. Seul le BBT répond à cette condition, c'est donc le seul qui soit adapté à ce titrage.

3. L'équivalence sera alors repérée par le changement de coloration bleu → jaune.
Initialement la solution est bleue car le milieu initial est nettement basique (solution d'hydroxyde de sodium).

Pour s'entraîner

15 À chacun son rythme

1. a. On exploite la valeur de $\sigma_s = 1,8 \text{ mS} \cdot \text{cm}^{-1}$; en la reportant sur la courbe d'étalonnage, on détermine ainsi $C_s = 15 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. Concentration :

$$C_0 = 10 \cdot C_s = 10 \times 15 = 1,5 \times 10^2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c. La concentration massique vaut :

$$t_0 = C_0 \cdot M_{\text{NaCl}} = 0,15 \times (23,0 + 35,5) = 8,775 \\ t_0 \approx 8,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

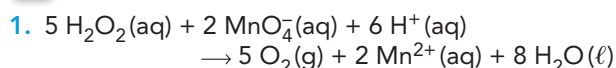
2. a. D'après les indications de la notice, la concentration massique vaut : $t'_0 = 0,85 \times 10 = 8,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. L'incertitude relative vaut :

$$\frac{|t_0 - t'_0|}{t'_0} = \frac{|8,775 - 8,5|}{8,5} = 3,2 \times 10^{-2} = 3,2 \text{ \%}.$$

c. Le résultat obtenu satisfait donc le critère de qualité qui exige un écart inférieur à 10 %.

16 Titrage colorimétrique d'une eau oxygénée



2. L'ion permanganate étant violet et la seule espèce colorée, l'équivalence sera atteinte lorsque la première goutte de permanganate sera introduite en excès dans le mélange réactionnelle. Celle-ci ne se décolore pas et le mélange réactionnel prendra une teinte rose.

$$3. \text{ À l'équivalence du titrage : } \frac{n_1}{5} = \frac{n_2}{2},$$

$$\text{soit : } n_1 = \frac{5 \cdot n_2}{2}$$

$$\text{donc : } C_1 \cdot V_1 = \frac{5 \cdot C_2 \cdot V_E}{2} \quad \text{d'où } C_1 = \frac{5 \cdot C_2 \cdot V_E}{2 \cdot V_1}$$

$$4. C_1 = 8,8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, \text{ d'où : } \\ C_0 = 10 \cdot C_1 = 10 \times 8,8 \times 10^{-2} \\ C_0 = 8,8 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

5. Un litre de solution commerciale contient donc une quantité :

$$n_0(\text{H}_2\text{O}_2) = 8,8 \times 10^{-1} \text{ mol}.$$

$$6. \text{ On a } n_{\text{max}}(\text{O}_2) = x_{\text{max}} = \frac{n_0(\text{H}_2\text{O}_2)}{2} \\ n_{\text{max}}(\text{O}_2) = 4,4 \times 10^{-1} \text{ mol}.$$

$$7. V_{\text{max}}(\text{O}_2) = 4,4 \times 10^{-1} \times 22,4 \\ V_{\text{max}}(\text{O}_2) = 9,856 = 9,9 \text{ L}.$$

8. L'incertitude relative est égale à $1,44 \times 10^{-2}$, soit 1,5 %.

17 Titrage par la méthode de Mohr

1. Il est difficile, voire impossible, de repérer l'équivalence du titrage en l'absence d'ions chromate, car, à l'équivalence, le milieu réactionnel contient le précipité blanc opaque de chlorure d'argent. L'ajout ultérieur de

solution titrante de nitrate d'argent ne fait que diluer le mélange qui reste tout de même blanc opaque.

2. En présence d'ions chromate, à la première goutte de nitrate d'argent en excès, un précipité rouge brique intense se forme. L'équivalence est ainsi facilement repérée.

3. À l'équivalence du titrage on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs. On a donc :

$$n(\text{Cl}^-)_{\text{titrée}} = n(\text{Ag}^+)_{\text{versée à l'équivalence}}$$

$$\text{soit : } [\text{Cl}^-] \cdot V_s = C_1 \cdot V_E$$

$$\text{donc : } [\text{Cl}^-] = \frac{C_1 \cdot V_E}{V_s} = \frac{2,5 \times 10^{-2} \times 7,7}{20,0}$$

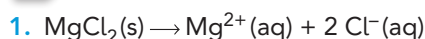
$$[\text{Cl}^-] = 9,625 \times 10^{-3} \approx 9,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

4. Concentration massique :

$$t(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] \cdot M_{\text{Cl}} = 9,625 \times 10^{-3} \times 35,5 = 0,34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

5. Le dosage a montré que la concentration massique en ions chlorure de l'eau de Vichy St-Yorre est de $340 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, ce qui est supérieur aux normes européennes. Il n'est donc pas raisonnable de ne boire quotidiennement que de cette eau.

18 Retrouver la loi de Kohlrausch



2. D'après la stœchiométrie de la réaction de dissolution, on en déduit que :

$$[\text{Mg}^{2+}(\text{aq})] = C \quad \text{et} \quad [\text{Cl}^-(\text{aq})] = 2 \cdot C$$

$$3. \text{ Conductivité : } \sigma = \lambda_{\text{Mg}^{2+}} \cdot [\text{Mg}^{2+}(\text{aq})] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-(\text{aq})]$$

$$\sigma = \lambda_{\text{Mg}^{2+}} \cdot \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot 2 \cdot C = (\lambda_{\text{Mg}^{2+}} + 2\lambda_{\text{Cl}^-}) \cdot C$$

4. Les conductivités molaires ioniques étant des constantes, la loi de Kohlrausch $\sigma = k \cdot C$ est bien vérifiée.

Pour aller plus loin

19 Dosage des ions chlorure dans un lait

1. La conductivité initiale σ_0 n'est pas nulle, car le lait contient des ions sodium et chlorure ainsi que d'autres ions (calcium, magnésium, etc.).

2. On ajoute un volume de 250 mL d'eau distillée dans le bécher pour travailler dans un grand volume afin de pouvoir négliger l'effet de dilution qui résulte de l'ajout de la solution titrante.

3. En linéarisant le graphe $\sigma = f(V_2)$ avant et après le changement de pente, on détermine le point équivalent $V_E = 12,0 \text{ mL}$.

4. a. Avant l'équivalence, la conductivité vaut :

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_2 \cdot [\text{NO}_3^-]$$

Or, $[\text{Cl}^-] = [\text{Cl}^-]_{\text{initialement présent}} - [\text{Cl}^-]_{\text{qui a réagi avec Ag}^+}$

$$[\text{Cl}^-] = \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

$$\text{De plus : } [\text{NO}_3^-] = \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

$$\text{Donc : } \sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}} + \lambda_2 \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_1 \cdot \frac{C_1 \cdot V_1}{V_{\text{tot}}} + (\lambda_2 - \lambda_1) \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

b. Les deux premiers termes de l'expression précédente sont constants, alors que le troisième terme est variable : il est négatif (car $\lambda_2 < \lambda_1$) et V_2 augmente au fur et à mesure des ajouts. Ce dernier terme est responsable de la diminution de la conductivité globale de la solution.

5. Après l'équivalence la conductivité vaut :

$$\sigma = \sigma_0 + \lambda_3 \cdot [\text{Ag}^+] + \lambda_2 \cdot [\text{NO}_3^-]$$

$$\text{Soit } \sigma = \sigma_0 + \lambda_3 \cdot \frac{C_2 \cdot (V_2 - V_E)}{V_{\text{tot}}} + \lambda_2 \cdot \frac{C_2 \cdot V_2}{V_{\text{tot}}}$$

Les deux derniers termes de cette expression augmentent avec V_2 , ce qui explique l'augmentation de la conductivité globale de la solution après l'équivalence.

$$6. \text{ Concentration : } C_1 = \frac{C_2 \cdot V_E}{V_1} = \frac{5,00 \times 10^{-3} \times 12,0}{10,0}$$

$$C_1 = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Donc, comme le lait a été dilué cinq fois :

$$C_0 = 5 \cdot C_1 = 5 \times 6,00 \times 10^{-3} = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. La concentration massique en ions chlorure dans le lait analysé vaut :

$$t_{\text{Cl}^-} = C_0 \cdot M_{\text{Cl}} = 3,00 \times 10^{-2} \times 35,5 = 1,07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

Le lait analysé est donc consommable, car on reste dans l'intervalle autorisé pour la concentration massique en ions chlorure.

20 Different types of titrations

Traduction du texte :

« Le titrage est une méthode d'analyse chimique quantitative courante en laboratoire, qui est utilisée pour déterminer la concentration inconnue d'une espèce chimique connue, nommée réactif titrant. Un réactif, nommé réactif titré, de concentration et de volume connus, est utilisé pour réagir avec la solution de réactif titrant. En utilisant une pipette chimique* pour ajouter le réactif titrant, il est possible de déterminer la quantité exacte qui a été consommée quand le point d'équivalence est atteint. Dans le titrage classique acide fort – base forte, le point d'équivalence est le point pour lequel le pH du milieu réactionnel est juste égal à 7. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour repérer le point d'équivalence de la réaction. Les titrages utilisent souvent des indicateurs colorés (le milieu réactionnel change de couleur). Dans les titrages acido-basiques simples, un indicateur (coloré) peut être utilisé, comme le phénolphtaléine, qui devient rose quand une certaine valeur de pH (environ 8,2) est atteinte ou dépassée. Tous les titrages ne nécessitent pas d'indicateur (coloré). Dans certains cas, soit les réactifs soit les produits sont fortement colorés et peuvent servir "d'indicateur". Par exemple, un titrage d'oxydo-réduction utilisant du permanganate de potassium (violet) comme réactif titrant, ne nécessite pas d'indicateur. Quand le réactif titrant est réduit, il devient incolore. Après le point d'équivalence, il y a un excès de réactif titrant. Le point d'équivalence est repéré à la première couleur violet pâle persistante (due à un excès d'ions permanganate) dans la solution titrée. »

* La pipette dont il est question ici est une pipette dont le volume délivré peut être choisi et lu très précisément sur la pipette. En règle générale, en TP, les titrages se font avec une burette graduée (NDLR).

1. Un titrage en chimie permet de déterminer la concentration inconnue d'une espèce chimique connue.

2. Sans utiliser d'indicateur coloré, on repère la fin d'un titrage pH-métrique acide fort – base forte quand le pH vaut exactement 7 (la méthode des tangentes ou de la dérivée en permettent une détermination précise).

3. Pour qu'il puisse être utilisé lors d'un titrage colorimétrique d'un acide fort par une base forte, un indicateur coloré doit être tel que sa zone de virage contienne la valeur pH = 7.

4. Le titrage colorimétrique des ions fer(II) par les ions permanganate ne nécessite pas l'ajout d'un indicateur coloré pour repérer l'équivalence, car les ions permanganate jouent déjà ce rôle. Avant l'équivalence, ils sont limitants et réagissent totalement pour donner l'ion manganèse (II) incolore et, après l'équivalence, ils sont en excès et donnent une teinte rose au mélange réactionnel.

L'équivalence est atteinte (et même légèrement dépassée) lorsque la première goutte de permanganate de potassium en excès est ajoutée, ce qui donne une teinte rose persistante au mélange.

21 Chauffeurette chimique

1. Voir document 5, p. 467 du manuel.

Solution titrante S_A d'acide chlorhydrique, de concentration $C_A = 2,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans la burette graduée.

Solution titrée S_1 d'éthanoate de sodium, de concentration C_1 à déterminer et de volume $V_1 = 25,0 \text{ mL}$.

2. À l'équivalence du titrage, on a :

$$n_i(\text{CH}_3\text{CO}_2^-) = n_E(\text{H}_3\text{O}^+)$$

3. La courbe dérivée présente un maximum pour un volume $V_E = 8,8 \text{ mL}$.

4. Valeur aberrante : $V_E = 6,3 \text{ mL}$, qui doit être écartée de l'étude.

Valeur moyenne des volumes équivalents :

$$V_{E\text{moy}} = 8,84 \text{ mL}, \text{ écart type de la série } 0,17 \text{ mL}$$

Pour 7 mesures et avec un intervalle de confiance de 95 %, $k = 2,45$, d'où l'encadrement suivant :

$$8,68 \text{ mL} < V_{E\text{moy}} < 9,00 \text{ mL}$$

$$5. \text{ On a } C_1 = \frac{C_A \cdot V_{E\text{moy}}}{V_1} = \frac{2,0 \times 10^{-1} \times 8,84}{25,0}$$

$$C_1 = 7,07 \times 10^{-2} \approx 7,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

6. On en déduit :

$$C_0 = 100 \times C_1 = 7,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

7. Dans la chauffeurette, dont le volume est de $V_0 = 100 \text{ mL}$, on a une quantité $n_0 = C_0 \cdot V_0 = 0,71 \text{ mol}$ d'éthanoate de sodium, soit une masse :

$$m_0 = n_0 \cdot M = 0,71 \times 82,0 = 58 \text{ g}$$

8. La masse de la solution S_0 est de 130 g, soit une teneur en éthanoate de sodium de 45 %. Cette valeur est supérieure à la valeur 20 % minimale citée dans le texte.

22 Dosage d'une eau de Javel.

1. Afin d'obtenir 50,0 mL de solution d'eau de Javel diluée au dixième, on doit prélever 5,0 mL d'eau de

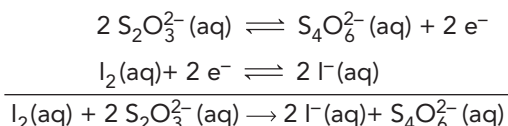
Javel commerciale placée dans un bécher à l'aide d'une pipette jaugée munie d'un pipeteur. Ces 5,0 mL sont placés dans une fiole jaugée de 50,0 mL, qui est ensuite complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée.

La solution est finalisée en homogénéisant le contenu de la fiole après l'avoir bouchée.

2. Le volume $V = 10,0$ mL de solution S doit être prélevé à l'aide d'une pipette jaugée, car il s'agit de la solution à doser.

Le volume $V' = 20$ mL peut être prélevé à l'éprouvette graduée, car les ions iodures sont apportés en excès; il n'est donc pas nécessaire que ce prélèvement soit exact.

3. L'équation de la réaction (3) de titrage entre le diiode et les ions thiosulfate est :



4. À l'équivalence du titrage, on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs. On a donc :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{C_1 \cdot V_{1E}}{2} = \frac{0,10 \times 10,0 \times 10^{-3}}{2}$$

$$n(\text{I}_2) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

5. Cette quantité de I_2 correspond à la quantité de dichlore produite par la réaction (1), car, dans (1), une mole de ClO^- produit une mole de Cl_2 , de même que, dans (2), une mole de ClO^- produit une mole de I_2 .

6. Dans le prélèvement V , on a donc :

$$n(\text{ClO}^-) = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

7. Concentration : $[\text{ClO}^-] = \frac{n(\text{ClO}^-)}{V} = \frac{5,0 \times 10^{-4}}{10,0 \times 10^{-3}}$
 $[\text{ClO}^-] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

On en déduit :

$$[\text{ClO}^-]_0 = 10 \times [\text{ClO}^-] = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

8. D'après l'équation (1), une mole de ClO^- produit une mole de dichlore, donc un litre d'eau de Javel peut produire une quantité :

$$n(\text{Cl}_2) = 5,0 \times 10^{-1} \text{ mol.}$$

9. Cela correspond à un volume de dichlore :

$$1 \text{ mol de } \text{Cl}_2 \Leftrightarrow 22,4 \text{ L}$$

$$5,0 \times 10^{-1} \text{ mol de } \text{Cl}_2 \Leftrightarrow V(\text{Cl}_2)$$

$$V(\text{Cl}_2) = 5,0 \times 10^{-1} \times 22,4 = 11,2 \text{ L.}$$

Le degré chlorométrique de l'eau de Javel analysée est donc égal à 11, ce qui est légèrement inférieur à l'indication de l'étiquette. L'incertitude relative est de :

$$\frac{|11,2 - 12|}{12} = 6,7 \times 10^{-2} = 6,7 \text{ \%}.$$

10. Le titrage réalisé est un titrage indirect, car l'espèce titrée n'est pas l'ion hypochlorite mais le diiode produit par une réaction secondaire avec les ions hypochlorite.

Retour sur l'ouverture du chapitre

23 Dosage des ions calcium et magnésium

1. Pour prélever le volume $V = 20,0$ mL d'eau à doser, il est nécessaire d'utiliser une pipette jaugée munie de son dispositif de pipetage.

2. La solution tampon a pour rôle de maintenir le pH du milieu réactionnel à une valeur constante.

3. D'après les équations de dosage, on a :

$$n_E(\text{EDTA}) = n_0(\text{Ca}^{2+}) + n_0(\text{Mg}^{2+})$$

4. La relation est :

$$C \cdot V_E = [\text{Ca}^{2+}] \cdot V + [\text{Mg}^{2+}] \cdot V$$

$$\text{soit : } [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = \frac{C \cdot V_E}{V}$$

5. Pour l'eau n° 1 :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 6,7}{20,0}$$

$$= 3,35 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 3,35 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \approx 3,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Pour l'eau n° 2 :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = \frac{1,0 \times 10^{-2} \times 2,9}{20,0}$$

$$= 1,45 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} = 1,45 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \\ \approx 1,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

6. Pour l'eau n° 1 (eau non filtrée), le TH vaut 34 °f, alors que pour l'eau n° 2 (eau filtrée) le TH vaut 15 °f.

7. L'eau non filtrée est la plus dure, car son TH est supérieur à celui de l'eau filtrée.

8. La carafe filtrante est efficace puisqu'elle permet de convertir une eau caractérisée comme dure en une eau douce.

9. Pour cette eau minérale :

$$[\text{Ca}^{2+}] = \frac{t(\text{Ca}^{2+})}{M_{\text{Ca}}} = \frac{78 \times 10^{-3}}{40,1} = 1,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{Mg}^{2+}] = \frac{t(\text{Mg}^{2+})}{M_{\text{Mg}}} = \frac{24 \times 10^{-3}}{24,3} = 9,9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 2,9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

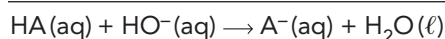
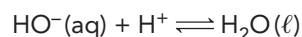
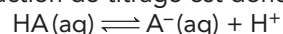
ce qui correspond à un TH qui vaut 29 °f, soit une eau dure, plus dure que l'eau filtrée par la carafe.

Comprendre un énoncé

24 Titrage de l'acide lactique dans un lait

1. HA est l'acide du premier couple $\text{HA}(\text{aq}) / \text{A}^-(\text{aq})$ et $\text{HO}^-(\text{aq})$ est la base du second couple $\text{H}_2\text{O}(\ell) / \text{HO}^-(\text{aq})$.

L'équation de la réaction de titrage est donc :

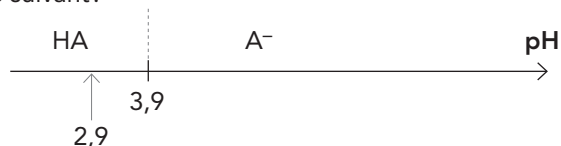


2. Cette réaction doit être rapide, totale et unique.

3. Au début du dosage, le pH vaut 2,9.

Or, le $\text{p}K_A$ du couple $\text{HA}(\text{aq}) / \text{A}^-(\text{aq})$ vaut 3,9.

Le diagramme de prédominance de ces espèces est le suivant :



Au début du dosage, on se trouve donc dans une zone de pH où l'espèce prédominante est l'acide HA (aq).

4. Les espèces HA (aq) et A⁻ (aq) sont présentes en quantités égales lorsque pH = pK_A, soit pour le volume V_S = 6,0 mL d'après le tableau de mesures.

5. Le graphe pH = f(V_B) est représenté ci-contre. Le volume équivalent est déterminé à l'aide de la méthode des tangentes.

On détermine donc V_E = 12,0 mL.

6. À l'équivalence du titrage on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs.

On a donc : $n(\text{HA}) = n(\text{HO}^-)$,

soit : $n(\text{HA}) = C_B \cdot V_E$

$$n(\text{HA}) = 5,00 \times 10^{-2} \times 12,0 \times 10^{-3}$$

$$n(\text{HA}) = 6,00 \times 10^{-4} \text{ mol d'acide}$$

lactique dans un volume V_A = 20,0 mL.

7. Dans un litre de lait, il y a une quantité :

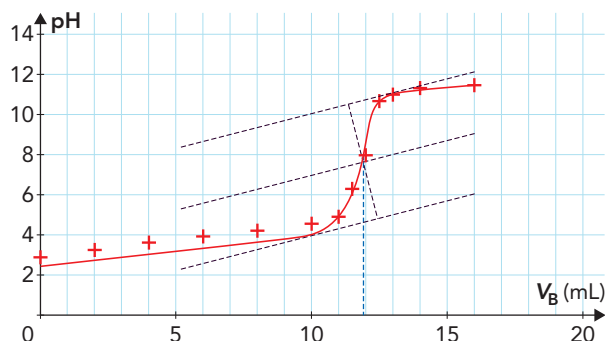
$$n_0(\text{HA}) = 50 \cdot n(\text{HA})$$

$$n_0(\text{HA}) = 50 \times 6,00 \times 10^{-4} = 3,00 \times 10^{-2} \text{ mol,}$$

soit une masse :

$$m(\text{HA}) = n_0(\text{HA}) \cdot M_{\text{HA}} = 3,00 \times 10^{-2} \times 90 = 2,7 \text{ g.}$$

Le lait analysé n'est pas un lait frais, car sa teneur en acide lactique est supérieure à 1,8 g · L⁻¹.



Bibliographie et sitographie

Bibliographie

– A. DURUPHTY (dir.), *Chimie 1^{re} année PCSI*, Hachette, collection HPrépa, 2007.

Chapitre 16 « Équilibres acido-basiques » – § 5. Titrages acido-basiques.

– F. MARSCHAL et P. RABIER, « Évaluation de l'incertitude de mesure du titre hydrotimétrique d'une eau de boisson », *BUP* n° 935, juin 2011.

– L. LOPES, « Titrages acido-basiques de mélanges contenant une espèce forte et une espèce faible : successif ou simultanés ? », *BUP* n° 926, juillet-août-septembre 2010.

Sitographie

– Site de G. Gastebois « Des simulations en sciences physiques » sur les dosages conductimétriques et pH-métriques :

<http://gilbert.gastebois.pagesperso-orange.fr/java/accueil.htm>

– Simulation du dosage pH-métrique d'une solution d'acide nitrique :

<http://www.uel.education.fr/consultation/reference/chimie/solutaque/simuler/chapitre7/partie3/flash/nitrique/nitrique.htm>

– Réaliser un titrage pH-métrique ou conductimétrique: I. Tarride et J.-C. Desarnaud, Aix-Marseille :

http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/phy_chi/Menu/Activites_pedagogiques/cap_exp/animations/titrage_ph.html

http://www.spc.ac-aix-marseille.fr/phy_chi/Menu/Activites_pedagogiques/cap_exp/animations/titrage_conducim.swf

Stratégie de synthèse et sélectivité en chimie organique

Chapitre

19

Activités

1 Synthèse d'un solide : la 3-carbéthoxycoumarine (p. 488-489)

Matériel et produits

Paillasse professeur

- Une balance;
- une étuve;
- un flacon étiqueté « éluant » contenant un mélange de cyclohexane (2 volumes) et d'acétate d'éthyle (1 volume);
- de la propanone;
- une lampe UV;
- des plaques de silice pour CCM;
- des capillaires;
- de l'éthanol;
- une solution éthanolique de pipéridine (la fraction volumique en pipéridine doit être voisine de 0,15 dans la solution fournie);
- de la glace.

Paillasse élève

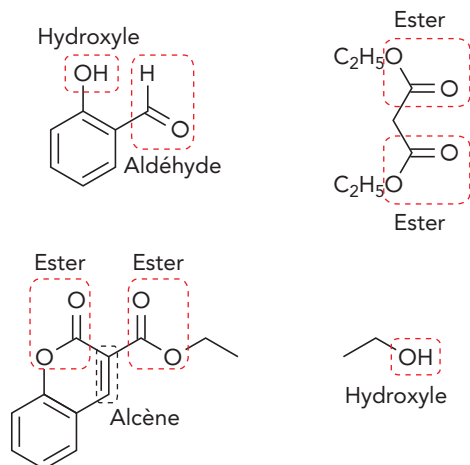
- Une masse prépesée ($m_S = 4,00$ g) de 2-hydroxybenzène carbaldéhyde;
- une masse prépesée ($m_M = 5,60$ g) de propanedioate d'éthyle;

- un ballon bicol de 250 mL;
- un réfrigérant à boules;
- un barreau aimanté en forme d'olive;
- un entonnoir à solides;
- deux pipettes en plastique;
- un agitateur magnétique chauffant;
- un récipient métallique pour bain-marie;
- une éprouvette graduée de 20 mL (ou 50 mL);
- un dispositif de filtration sous pression réduite et du papier-filtre;
- une spatule;
- une boîte de Pétri;
- cinq petits tubes à essai sur support;
- une cuve à CCM fermée;
- une pince.

Remarque

Après usage, les pipettes en plastique jetables seront immédiatement placées dans un bûcher de récupération.

1 Groupes caractéristiques :



2 Pour le 2-hydroxybenzène carbaldéhyde et le propanedioate d'éthyle : porter des lunettes, des gants et une blouse fermée.

Pour la pipéridine : porter des lunettes, des gants et une blouse fermée. Tenir éloigné de toute flamme. Pour l'éthanol : tenir éloigné de toute flamme.

3 On rince les coupelles pour éviter toute perte de produit.

L'éthanol est le solvant de la synthèse.

4 On agite la solution pour que la température soit homogène dans le milieu et pour augmenter la vitesse de dissolution du solide.

5 On chauffe le mélange pour augmenter la vitesse de la réaction et pour augmenter la vitesse de dissolution des solides.

Le réfrigérant à eau sert à recondenser les vapeurs et donc à travailler à volume constant.

Le reflux est le retour des vapeurs dans le milieu réactionnel.

6 On ajoute de l'eau au milieu réactionnel pour diminuer la solubilité du produit formé. En effet, la 3-carbéthoxycoumarine est insoluble dans l'eau.

7 Le mélange est refroidi dans un bain d'eau glacée pour éviter le dégagement de vapeurs et pour diminuer la solubilité du produit dans le milieu réactionnel.

8 La filtration sous pression réduite est plus rapide et plus efficace qu'une simple filtration.

9 L'eau seule ne convient pas pour rincer le solide, car la majorité des impuretés (notamment les réactifs qui n'ont pas réagi) n'y sont pas solubles. L'éthanol seul ne convient pas non plus, car le produit est trop soluble dans l'éthanol (risque de pertes).

Le mélange doit être glacé pour diminuer la solubilité du solide dans le solvant de rinçage.

10 Les impuretés qui sont, en théorie, en concentration beaucoup plus faible que le produit à purifier restent solubles dans le solvant et seul le produit majoritaire atteint la saturation et cristallise.

11 On introduit le minimum de solvant de recristallisation pour minimiser les pertes de solide resté en solution.

12 Dans le solvant de recristallisation, le produit est très soluble à chaud et peu soluble à froid.

Les impuretés sont solubles dans le solvant à froid.

13 Il faut que la température de l'étuve soit inférieure à la température de fusion du solide (environ 15 °C de moins).

14 Pour vérifier que le solide est bien sec, il faut effectuer plusieurs pesées jusqu'à ce que la masse soit constante.

15 Calcul des quantités de matière de réactifs :

$$n_S = 32,8 \text{ mmol} \quad \text{et} \quad n_M = 35,0 \text{ mmol}.$$

Le 2-hydroxybenzènedecarbaldéhyde est donc le réactif limitant.

D'après la stœchiométrie de la réaction, on en déduit la quantité théorique de produit attendu : $n_{th} = 32,8 \text{ mmol}$. Le rendement est calculé en effectuant le rapport $\frac{n_{exp}}{n_{th}}$.

16 Le trait plein est la ligne de dépôt et le trait en pointillés est le front de l'éluant.

17 Conclusions relatives à la CCM.

– Le produit synthétisé est bien la 3-carbéthoxycoumarine, car les R_f des taches relatives aux dépôts 3 et 4 sont identiques.

– Le produit purifié est bien pur, car il n'y a qu'une seule tache au niveau du dépôt 3.

– Le produit brut contenait encore du 2-hydroxybenzènedecarbaldéhyde.

– Le filtrat contient du produit de la réaction.

18 Le signal 1 est un triplet et intègre pour 3 H, il se rapporte donc aux 3 H du groupement méthyle. Le signal 2 est un quadruplet et intègre pour 2 H, il se rapporte donc aux 2 H portés par l'atome de carbone voisin du groupement méthyle.

19 Autres techniques de caractérisation : mesure de la température de fusion, spectroscopie IR et chromatographie en phase vapeur.

20 La synthèse d'un produit solide s'effectue à l'aide d'un montage à reflux. L'étape de séparation se résume à une filtration sous pression réduite. On purifie le solide en réalisant une recristallisation et on le caractérise, par exemple, en mesurant sa température de fusion à l'aide d'un banc Kofler.

2 Synthèse d'un liquide : l'acétate d'isoamyle (p. 490-491)

1 Cette réaction est une réaction de substitution, résultat d'une addition suivie d'une élimination.

2 Fonction présentes : acide acétique (fonction acide carboxylique), alcool isoamylique (fonction alcool primaire) et acétate d'isoamyle (fonction ester).

3 Noms des réactifs et des produits : acide éthanóique, 3-méthylbutan-1-ol et éthanóate de 3-méthylbutyle.

4 Pour l'APTS et l'acide acétique : manipuler avec des gants et des lunettes.

Pour l'alcool isoamylique : prélever sous hotte, manipuler avec des gants et des lunettes, tenir éloigné de toute flamme.

Pour l'acétate d'isoamyle : tenir éloigné de toute flamme.

5 L'APTS augmente la vitesse de la réaction.

6 La pierre ponce permet d'avoir une ébullition régulière.

7 Le milieu réactionnel est chauffé pour augmenter la vitesse de la réaction.

On chauffe à reflux pour travailler à volume constant.

8 Le milieu réactionnel est refroidi pour recondenser les vapeurs et pour pouvoir conduire la suite des opérations à froid.

9 La réaction est équilibrée ($\rightleftharpoons$), donc, même en augmentant la durée de la réaction, il resterait encore des réactifs.

10 L'ampoule à décanter permet de séparer les phases aqueuse et organique.

11 Phase aqueuse : APTS, acide acétique.

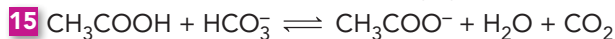
Phase organique : alcool isoamylique, acétate d'isoamyle.

12 La densité de l'ester (constituant majoritaire de la phase organique) est inférieure à 1, donc la phase organique est située au-dessus de la phase aqueuse. On peut verser une goutte d'eau dans l'ampoule à décanter et regarder si elle traverse la phase supérieure.

13 L'alcool et l'acide peuvent réaliser des liaisons hydrogène avec l'eau. L'alcool a une chaîne carbonée longue, donc sera peu soluble dans l'eau, alors que l'acide ayant une chaîne carbonée courte le sera. L'ester effectue beaucoup moins de liaisons hydrogène que l'alcool et l'acide ; il sera donc très peu soluble dans l'eau.

14 a. Le chlorure de sodium permet de diminuer la solubilité des espèces chimiques organiques dans la phase aqueuse.

b. Cette technique s'appelle le relargage.



16 En lavant la phase organique avec la solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, l'acide acétique est transformé en ion carboxylate, beaucoup plus soluble dans la phase aqueuse que dans la phase organique. Cette étape permet donc de purifier la phase organique.

17 On agite l'ampoule à décanter pour augmenter la surface entre les deux phases et augmenter la vitesse de transfert des espèces chimiques d'une phase à l'autre.

18 Il manque l'allonge de distillation. Voir schéma complet dans la fiche n° 10B, p. 593 du manuel.

19 La distillation est une méthode de purification de liquides fondée sur les différences de température d'ébullition des constituants d'un mélange. Les traces d'acide acétique seront les premières à passer, donc la température à partir de laquelle on recueille du distillat est 118 °C.

20 Calcul des quantités de matière des réactifs :

$$n(\text{alcool}) = \rho \cdot \frac{V}{M} = 0,368 \text{ mol},$$

$$n(\text{acide}) = \rho \cdot \frac{V}{M} = 0,874 \text{ mol},$$

donc l'alcool est le réactif limitant.

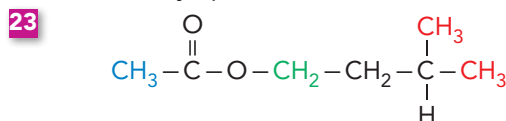
D'après la stœchiométrie de la réaction, la quantité théorique d'ester obtenue est $n_{\text{th}} = 0,368 \text{ mol}$.

Donc : $\eta = \frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}} = \frac{0,230}{0,368} = 62,5 \%$.

21 La bande intense vers 1740 cm^{-1} est caractéristique de la liaison C=O des esters.

22 Il n'y a pas de bande entre 3200 et 3600 cm^{-1} , ce qui implique l'absence de la liaison O-H. On peut

donc conclure qu'il n'y a plus de trace d'alcool et d'acide carboxylique.



Le signal correspondant à 6 H est un doublet, car ces 6 H sont couplés avec 1 H voisin.

Le signal correspondant à 3 H est un singulet, car ces 3 H ne sont couplés à aucun H.

Le signal correspondant à 2 H est un triplet, car ces 2 H sont couplés à 2 H voisins.

24 Le produit liquide est synthétisé à l'aide d'un montage à reflux; on le sépare du reste du milieu réactionnel en réalisant une extraction liquide-liquide suivie du séchage à l'aide d'un desséchant chimique. On réalise une distillation pour purifier ce liquide et on le caractérise, par exemple, en réalisant une CCM.

3 Synthèse du paracétamol (p. 492-493)

A Sélectivité de la réaction

Matériel et produits

Paillasse professeur

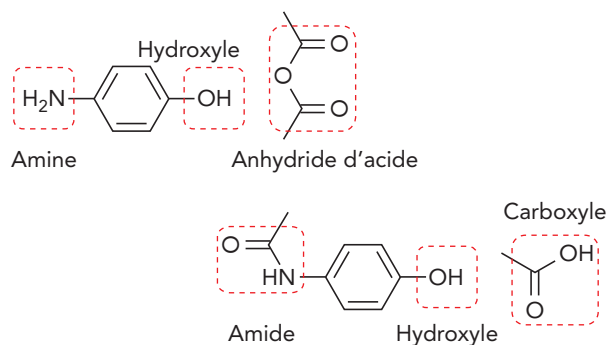
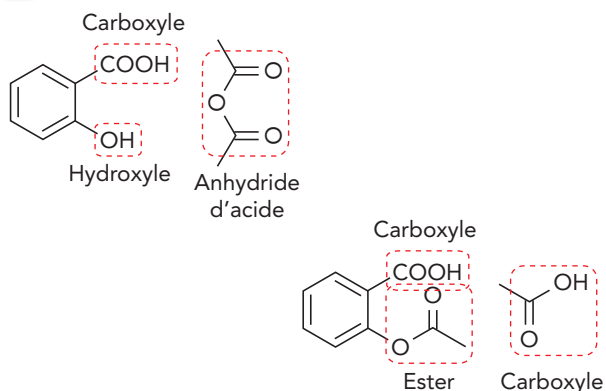
- De l'anhydride acétique;
- de l'acide acétique glacial;
- de l'acétate de butyle;
- de la glace;
- un flacon étiqueté « éluant » : 3 mL d'acétate de butyle, 2 mL de cyclohexane, 0,5 mL d'acide formique et 10 gouttes d'acétone;
- du Doliprane® en poudre;
- un banc Kofler et des substances étalon;
- des plaques de silice;
- des capillaires;
- une balance;
- une lampe UV.

Paillasse élève

- Une spatule;
- une coupelle en plastique;
- un entonnoir à solide;

- un ballon tricol 250 mL;
- un ballon monocol de 250 mL;
- une ampoule de coulée isobare;
- un réfrigérant à boules;
- un bouchon en verre;
- des éprouvettes de 10 et 50 mL;
- une cuve métallique pour bain-marie;
- une coupelle en verre;
- un barreau aimanté en forme d'olive;
- un dispositif de filtration sous pression réduite et du papier-filtre;
- un agitateur magnétique chauffant;
- un chauffe-ballon;
- une cuve à CCM fermée;
- une pince;
- des petits tubes à essais et un support;
- 2,50 g de para-aminophénol prépesé;
- eau distillée.

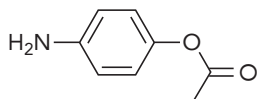
1 Groupes caractéristiques :



Dans la synthèse de l'aspirine, le groupe hydroxyle réagit avec l'anhydride d'acide. La fonction créée est une fonction ester.

Dans la synthèse du paracétamol, le groupe amine réagit avec l'anhydride d'acide. La fonction créée est une fonction amide.

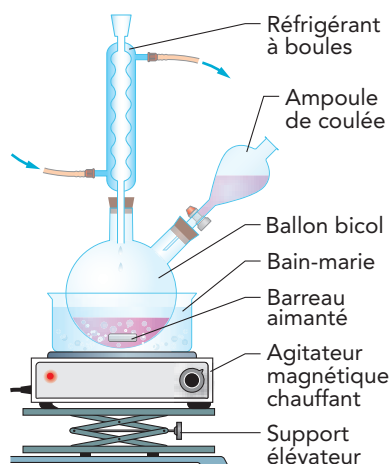
2 On peut envisager la réaction entre le groupe hydroxyle et l'anhydride d'acide :



3 Une réaction est sélective lorsque, parmi plusieurs fonctions d'une même molécule, l'une d'elles réagit préférentiellement avec le réactif considéré. Ce réactif est dit chimiosélectif. Dans l'exemple du paracétamol, les groupes amine et hydroxyle sont susceptibles de réagir avec l'anhydride acétique et seul le groupe amine réagit.

B Les étapes de la synthèse

4 Schéma du montage :



5 L'agitation permet d'homogénéiser la température et d'augmenter la vitesse de dissolution du solide.

6 Le chauffage permet la dissolution du solide. Le refroidissement permet d'ouvrir ensuite le montage en évitant l'émission de vapeurs.

7 L'ampoule de coulée permet l'ajout progressif d'un réactif sans ouvrir le montage. L'anhydride acétique est introduit progressivement, car la réaction est exothermique et on veut éviter tout emballement de la réaction qui provoquerait une forte élévation de la température dans le milieu réactionnel (et donc éviter les réactions parasites).

8 Une filtration sous pression réduite est plus rapide et plus efficace qu'une simple filtration.

9 On rince le solide pour enlever toute trace des eaux mères. On utilise de l'eau glacée pour minimiser la dissolution du solide lors de ce lavage.

10 a. Lors de la recrystallisation, on chauffe pour augmenter la solubilité du solide dans le solvant de recrystallisation.

b. On introduit le minimum de solvant de recrystallisation pour minimiser les pertes de solide resté en solution (la solution refroidie est saturée en solide).

11 La solubilité du produit est de $250 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 100°C . Il faut donc peser la masse de solide brut obtenue et utiliser les proportions.

12 On refroidit progressivement pour ne pas emprisonner à nouveau les impuretés.

13 Il faut que le solide soit très soluble à chaud et peu soluble à froid. Les impuretés doivent être solubles dans le solvant de recrystallisation.

14 La précision du banc Kofler est de $\pm 1^\circ\text{C}$. Si la température de fusion mesurée est strictement inférieure à 167°C , alors le produit synthétisé contient des impuretés. Si elle est comprise entre 167°C et 169°C , alors on pourra considérer que le solide est pur.

15 Le produit synthétisé est pur (une seule tache relative au dépôt 2). On a bien synthétisé du paracétamol (même rapport frontal qu'une des taches relative dépôt 3).

16 Quelques précautions à prendre :

- couvrir la cuve à CCM;
- ne pas bouger la cuve lors de l'élution;
- la ligne de dépôt doit être au-dessus du niveau de l'éluant;
- ne pas gratter la silice lors du tracé de la ligne de dépôt, etc.

17 Quantités de matière de réactifs :

$$n(\text{para-amino phénol}) = \frac{m}{M} = 2,29 \cdot 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n(\text{anhydride acétique}) = \rho \cdot \frac{V}{M} = 7,34 \cdot 10^{-2} \text{ mol}.$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, le para-aminophénol est le réactif limitant et la quantité théorique de paracétamol synthétisé : $n_{\text{th}} = 2,29 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$.

On calcule le rendement en effectuant le rapport $\frac{n_{\text{exp}}}{n_{\text{th}}}$.

4 Comparer les avantages et les inconvénients de plusieurs protocoles (p. 494)

1 Voir le montage à reflux, fiche n° 10A, p. 593 du manuel.

2 Facteurs cinétiques : concentration des réactifs, température et présence d'un catalyseur.

3 Pour les expériences 1 à 6 :

$$n(\text{acide benzoïque}) = \frac{3,0}{122 \times 1} = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Pour l'expérience 2 : $n(\text{éthanol}) = \rho \cdot \frac{V}{M} = 0,26 \text{ mol.}$

Dans toutes les expériences, l'acide benzoïque est le réactif limitant, donc $n(\text{catalyseur}) = 2,5 \times 10^{-3} \text{ mol.}$

4 Le Nafion® est facilement séparable du milieu réactionnel par filtration, ce qui est un atout pour la synthèse.

5 L'agitation permet d'homogénéiser la température et d'augmenter la vitesse de solubilisation des solides. S'il y a présence de deux phases, l'agitation permet aussi de favoriser le contact entre les deux phases et donc d'augmenter la vitesse de la réaction.

6 Comparaison des coûts : voir tableau ci-dessous.

7 On retrouve l'influence de différents facteurs :

– comparaison des expériences 2 et 5 : concentration des réactifs ;

– comparaison des expériences 1 et 4 : facteur température ;

– comparaison des expériences 3 et 6 : influence de l'agitation ;

– comparaison des expériences 5 et 6 : influence des catalyseurs (le Nafion® est meilleur catalyseur que l'APTS, lui-même meilleur catalyseur que l'acide sulfurique qui peut dégrader une partie du produit).

Le meilleur rendement est obtenu en chauffant, avec l'éthanol en excès, sous agitation et avec le Nafion® (expérience 6).

Cependant, le coût du TP étant trop élevé, il faudra choisir l'expérience 5. Toutes les expériences se valent du point de vue de la sécurité.

Tableau de la question 6 :

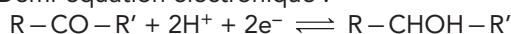
Numéro de la manipulation	1	2	3	4	5	6
Acide benzoïque	1,06 €	1,06 €	1,06 €	1,06 €	1,06 €	1,06 €
Éthanol	4,25 €	1,28 €	4,25 €	4,25 €	4,25 €	4,25 €
Catalyseur	0,22 €	0,79 €	8 190,90 €	0,22 €	0,79 €	8 190,90 €
Toluène	–	9,18 €	–	–	–	–
Prix total	5,53 €	12,31 €	8 196,21 €	5,53 €	6,10 €	8 196,21 €

Complément

Il faudrait aussi prendre en compte le coût lié au chauffage et à l'agitation (électricité), mais cela est difficilement chiffrable ici. Un autre élément n'a pas été pris en compte : le Nafion® peut être régénéré et réutilisé, ce qui n'est pas le cas des autres catalyseurs.

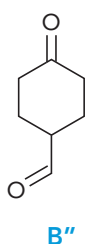
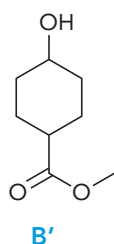
5 Réductions sélectives et protection (p. 495)

1 Demi-équation électronique :



2 a. La réaction de réduction de **A** est non sélective, car les deux fonctions cétone et ester réagissent avec LiAlH_4 .

b. Réactifs chimiosélectifs vis-à-vis de **A** : DIBAL (conduit à **B''**) et NaCNBH_3 (conduit à **B'**).



3 Pour que **A** réagisse sélectivement avec NaBH_4 , il faut une température peu élevée et une durée de réaction relativement courte, sinon l'ester pourrait être lui aussi réduit.

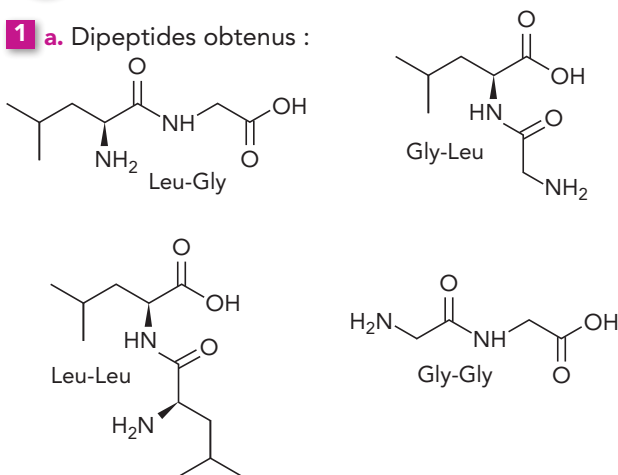
4 Pour passer directement de **A** à **B** à l'aide d'un réactif chimiosélectif, il faudrait trouver un réactif qui réduit les esters en alcool sans réduire la fonction cétone.

Ce réactif n'existe pas dans le tableau du document 4. S'il existait, son utilisation serait sûrement préférable à la réalisation successive des étapes 1, 2 et 3 pour des raisons de rendement.

5 Un groupe protecteur permet de bloquer temporairement la réactivité d'une fonction.

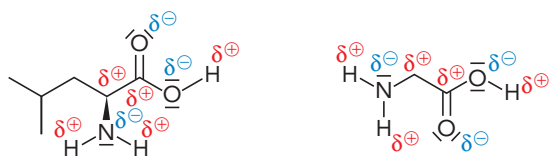
6 Synthèse peptidique (p. 496-497)

1 a. Dipeptides obtenus :

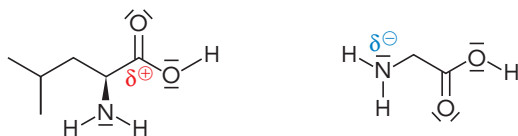


b. Les deux fonctions de la leucine et de la glycine peuvent réagir, donc la synthèse est non sélective.

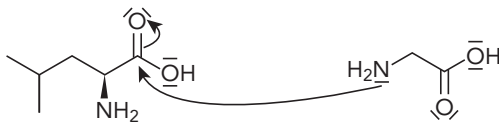
2 a. Les sites accepteurs sont notés δ^+ et sites donneurs notés δ^- :



b. Sites devant réagir :



c. Mécanisme de la première étape :



3 La réaction entre un acide carboxylique et une amine est lente. On active la fonction acide carboxylique pour augmenter la vitesse de la réaction.

Complément

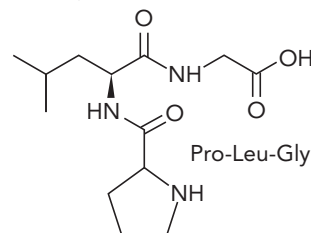
Si l'une des deux fonctions acide carboxylique est activée, la deuxième est rarement protégée en pratique (cela n'est pas nécessaire).

4 On ne peut pas protéger la fonction amine en créant une fonction amide, car, lors de l'étape de déprotection, on casserait aussi la liaison peptidique.

5 Le fait de pouvoir enlever les deux groupes protecteurs dans des conditions différentes est utile si on ne veut pas s'arrêter au stade dipeptide. En effet, si on veut ajouter l'acide α -aminé alanine, par exemple, on pourra synthétiser Ala-Leu-Gly ou Leu-Gly-Ala selon la fonction chimique qui a été déprotégée.

6 a. Pour synthétiser Pro-Leu-Gly il faudra déprotéger la fonction amine de la leucine.

b. Formule topologique du tripeptide Pro-Leu-Gly :



c. La fonction acide carboxylique de la glycine étant déjà protégée, il faut protéger la fonction amine de la proline (pour éviter Pro-Pro) et activer la fonction acide carboxylique de la proline.

7 a. Il y a six étapes pour cette synthèse : deux protections, une activation, le couplage et deux déprotections, ce qui fait un rendement :

$$\eta = 0,90^6 = 0,53 = 53 \%$$

b. Dans le cas d'un polypeptide composé de dix acides α -aminés (41 étapes), le rendement tombe à 1,3 %.

c. En utilisant un polymère insoluble, on simplifie les étapes de séparation et de purification, car le polypeptide reste accroché au support solide, ce qui augmente le rendement de chaque étape (une simple filtration suffit) et donc le rendement global.

8 Un groupe protecteur est un groupe caractéristique, volontairement créé dans une molécule polyfonctionnelle afin de bloquer la réactivité de l'une de ses fonctions. Cette fonction est temporairement transformée en une autre fonction.

Le groupe protecteur utilisé doit réagir de manière sélective avec la fonction à protéger, être stable lors des réactions suivantes et pouvoir être enlevé (clivé) facilement et de manière sélective, une fois la réaction effectuée.

L'utilisation d'un groupe protecteur nécessite au moins deux étapes supplémentaires dans une synthèse. Il faut donc que les étapes de protection et de déprotection aient lieu avec de très bons rendements.

Exercices (p. 503-513)

QCM

1. 1. C ; 2. B et C ; 3. A et C ; 4. B ; 5. A et C ; 6. C ;
2. 1. C ; 2. A ; 3. A.

Application immédiate

3 Réaliser une analyse critique de protocole

1. *Séparation* : extraction liquide-liquide avec relargage, puis séchage et évaporation du solvant.

Purification : distillation.

Caractérisation : CCM.

2. $n_A = n_B = 0,20$ mol. Le mélange réactionnel de départ est un mélange stœchiométrique.

On a alors $n_{\max} = 0,20$ mol.

On obtient une quantité $n_p = 0,178$ mol.

Le rendement vaut $\rho = 0,89$, soit 89 %.

4 Synthétiser un dipeptide

1. Le dipeptide contient, de gauche à droite, une fonction amine, une fonction amide et une fonction acide.

2. La réaction entre l'isoleucine activée et l'alanine n'est pas sélective, car, par exemple, la fonction acide carboxylique de l'alanine peut aussi réagir avec la fonction amine de l'isoleucine. Il convient donc de protéger la fonction amine de l'isoleucine activée et éventuellement la fonction acide carboxylique de l'alanine afin d'obtenir sélectivement le dipeptide D.

Pour commencer

5 Analyser un protocole : synthèse d'un liquide

1. Port de la blouse, de lunettes de protection et de gants pour l'acide acétique et l'acide sulfurique. Manipuler l'éthanol et l'ester loin de toute source de chaleur ou de flamme et ne pas respirer les vapeurs.

2. L'acide sulfurique joue le rôle de catalyseur dans cette synthèse.

3. Le distillat contient l'ester E, car c'est l'espèce chimique du mélange réactionnel qui a la température d'ébullition la plus basse.

4. Le sulfate de sodium anhydre est un desséchant. Il permet d'éliminer les traces d'eau qui auraient été entraînées avec le distillat.

5. La température en tête de colonne de distillation permet de savoir si on a bien le produit attendu.

6. La quantité d'ester obtenu vaut :
 $n_E = 9,39 \times 10^{-2}$ mol.

Les quantités de réactifs valent :

$$n_A = 0,20 \text{ mol} \quad \text{et} \quad n_B = 0,25 \text{ mol}.$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, l'acide éthanoïque est le réactif limitant, et donc, la quantité maximale que l'on puisse obtenir pour E est :

$$n_{\max} = 0,20 \text{ mol}$$

d'où : $\rho = 0,47$, soit 47 %.

6 Analyser un protocole : synthèse d'un solide

1. On chauffe le milieu réactionnel pour augmenter la vitesse de réaction et faciliter la dissolution des solides.

2. L'acide phosphorique joue le rôle de catalyseur.

3. On refroidit le mélange réactionnel une fois la synthèse terminée afin de pouvoir démonter le dispositif en toute sécurité et ne pas inhaler de substances volatiles, ici corrosives. De plus, le refroidissement permet la cristallisation du produit dont la solubilité diminue avec la température.

4. Pour isoler le produit, on procèdera à une filtration du mélange réactionnel sur un filtre Büchner. On lavera le produit solide avec de l'eau glacée.

5. Pour vérifier la pureté du solide obtenu, on peut relever sa température de fusion à l'aide d'un banc Kofler. On peut aussi réaliser une CCM en comparant le produit obtenu avec de l'aspirine commercial.

7 Établir un protocole d'extraction

Afin d'extraire la curcumine présente dans la poudre de curcuma, on utilise l'éthanol pour des raisons de solubilité et de sécurité. On pèse une masse m de poudre de curcuma (utilisation de la balance, de la spatule et de la coupelle) que l'on introduit dans un bécher de 150 mL.

On ajoute alors à l'éprouvette un volume d'éthanol inférieur à 50,0 mL. On agite. On filtre sur papier-filtre à l'aide d'un entonnoir à liquide dans une fiole jaugée de 50,0 mL. On rince le papier-filtre avec quelques portions d'éthanol. On homogénéise le contenu et on complète jusqu'au trait de jauge.

8 Savoir filtrer sous pression réduite

La fiole à vide doit être fixée à l'aide d'une pince pour éviter de renverser le dispositif et ainsi perdre le produit, sans compter les risques qui résultent du filtrat qui peut être nocif, corrosif, etc.

L'humidification du papier-filtre assure un contact parfait entre celui-ci et le filtre Büchner. Ainsi, on ne perd pas de produit.

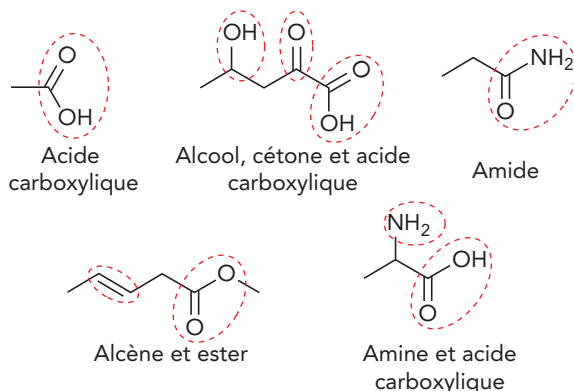
On doit éviter de remplir le filtre Büchner pour une meilleure efficacité de la filtration, mais aussi pour ne pas perdre de produit, car le papier-filtre risquerait de se séparer du filtre Büchner et de laisser ainsi passer le mélange.

On utilise un liquide de rinçage glacé pour limiter les pertes de produit par dissolution. Même glacé, on doit l'introduire en petite quantité, toujours pour limiter les pertes.

L'aspiration doit être coupée lors du rinçage pour laisser le temps au lavage de se faire (sinon, le liquide de rinçage est immédiatement aspiré).
Le solide doit être soigneusement récupéré sur le papier-filtre pour avoir un rendement maximal.

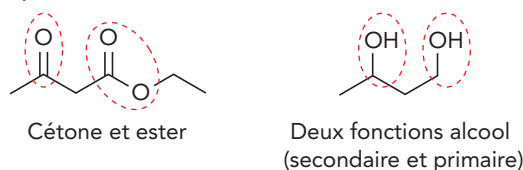
9 Reconnaître des composés polyfonctionnels

1. Les molécules polyfonctionnelles sont les composés **B**, **D** et **E**.
2. Les différentes fonctions chimiques présentes dans les molécules **A** à **E** sont :



10 Reconnaître un réactif chimiosélectif

1. Les fonctions chimiques présentes dans le réactif et le produit sont :



2. Dans cette réaction, LiAlH_4 n'est pas un réactif chimiosélectif, car la fonction cétone et la fonction ester du réactif sont toutes deux réduites.
3. Dans ce cas, seule la fonction cétone est réduite. NaBH_4 est donc un réactif chimiosélectif.

11 Étudier la sélectivité d'une réaction

1. Les groupes caractéristiques sont :
 - pour la carvone : un groupe carbonyle et deux groupes alcène ;
 - pour **A** : un groupe carbonyle et un groupe alcène ;
 - pour **B** : un groupe carbonyle ;
 - pour **C** : un groupe hydroxyle.

2. La réaction (1) est sélective, car seul l'un des groupes alcène est concerné par la réaction. La réaction (2) est aussi sélective, car seuls les groupes alcène sont concernés par la réaction. La réaction (3) n'est pas sélective, car les groupes alcène et cétone sont modifiés.
3. On voit ici que le catalyseur entraîne une sélectivité : la comparaison des réactions (1) et (2) montre qu'on peut choisir de faire réagir l'un seulement ou deux des groupes alcène présents dans la carvone.
4. La sélectivité peut être provoquée par le facteur pression, comme le montre la comparaison des réactions (2) et (3) : à haute pression on perd la sélectivité.

Pour s'entraîner

12 Rendement d'une réaction d'oxydation

1. Les quantités initiales de réactifs sont :

$$n_B = \frac{m_B}{M_B} = \frac{\mu_B \cdot V_B}{M_B} = \frac{d_B \cdot \mu_{\text{eau}} \cdot V_B}{M_B} = \frac{10,4 \times 1,0 \times 4,0}{106,1} = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol},$$

$$n_{\text{KMnO}_4} = \frac{m_{\text{KMnO}_4}}{M_{\text{KMnO}_4}} = \frac{3,16}{158,0} = 2,00 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

On établit un tableau d'avancement pour déterminer le réactif limitant : voir en bas de page.

À l'état final, on a soit $n_{\text{KMnO}_4} - 2x_{\text{max}} = 0$,

soit $n_B - 5x_{\text{max}} = 0$, c'est-à-dire :

$$x_{\text{max}} = \frac{n_B}{5} = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol},$$

$$\text{ou } x_{\text{max}} = \frac{n_{\text{KMnO}_4}}{2} = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Donc $x_{\text{max}} = 7,8 \times 10^{-3} \text{ mol}$, c'est le benzaldéhyde qui est le réactif limitant.

2. Le tableau d'avancement (voir ci-dessous) montre qu'on pourrait obtenir une quantité maximale d'acide benzoïque qui vaut :

$$n_{\text{max}} = 5x_{\text{max}} = 3,9 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

La quantité d'acide effectivement obtenue vaut :

$$n_A = \frac{m_A}{M_A} = \frac{3,9}{122,1} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ mol}.$$

Le rendement de la réaction est donc :

$$\rho = \frac{n_A}{n_{\text{max}}} = \frac{3,2 \times 10^{-2}}{3,9 \times 10^{-2}} = 0,81, \text{ soit } 81 \, \%.$$

Tableau de l'exercice 12, question 1 :

Équation chimique		$5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 6 \text{ H}^+ + 2 \text{ MnO}_4^- \longrightarrow 5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{COOH} + 2 \text{ Mn}^{2+} + 3 \text{ H}_2\text{O}$					
État du système	Avancement (mol)	$n(\text{benzaldéhyde})$	$n(\text{H}^+)$	$n(\text{MnO}_4^-)$	$n(\text{acide})$	$n(\text{Mn}^{2+})$	$n(\text{H}_2\text{O})$
État initial	0	n_B	Excès	n_{KMnO_4}	0,0	0,0	Solvant
État intermédiaire	x	$n_B - 5x$	Excès	$n_{\text{KMnO}_4} - 2x$	5x	2x	Solvant
État final	x_{max}	$n_B - 5x_{\text{max}}$	Excès	$n_{\text{KMnO}_4} - 2x_{\text{max}}$	$5x_{\text{max}}$	$2x_{\text{max}}$	Solvant

3. Le produit étant solide, on peut déterminer sa pureté en mesurant sa température de fusion à l'aide d'un banc Kofler. S'il n'est pas pur, on pourra procéder à une recristallisation pour le purifier.

4. Grâce à un spectre IR, on pourra s'assurer que la réaction a bien eu lieu et vérifier que l'on obtient une bande d'absorption caractéristique du groupement O–H de la fonction acide carboxylique et aucune bande d'absorption caractéristique du groupement C–H de la fonction aldéhyde.

13 Un di-antalgique, le Salipran®

1. a. Les groupes caractéristiques sont :

- pour le paracétamol : un groupe amide et un groupe hydroxyle ;
- pour l'aspirine : un groupe ester et un groupe carboxyle ;
- pour le bénomilate : deux groupes ester et un groupe amide.

b. aspirine + paracétamol $\rightarrow$ bénomilate + eau

La réaction de synthèse du bénomilate est sélective, car le groupe hydroxyle du paracétamol réagit exclusivement avec le groupe carboxyle de l'aspirine. Les fonctions amide et ester de ces deux réactifs ne sont pas affectées par cette réaction.

2. a. Parmi les deux schémas proposés, seul le schéma A est celui d'un montage à reflux. Dans le réfrigérant à boules, l'eau circule du bas vers le haut.

b. Le deuxième montage est un montage de distillation fractionnée. On l'utilise pour séparer deux espèces miscibles ou pour purifier des espèces.

c. On chauffe pour dissoudre les solides et augmenter la vitesse de la réaction. On chauffe à reflux pour travailler à volume constant.

d. Pour isoler le bénomilate, on doit filtrer le mélange réactionnel sous pression réduite.

e. Pour le purifier, on peut procéder à une recristallisation.

f. Le séchage du produit obtenu peut se faire à l'aide d'une étuve.

g. On a $n_1 = n_2 = 0,100$ mol.

La réaction étudiée est une réaction qui se fait mole à mole de réactifs. Le mélange réactionnel de départ est donc stœchiométrique.

On obtient $n_{\text{bénomilate}} = 6,01 \times 10^{-2}$ mol.

Le rendement de la réaction vaut donc :

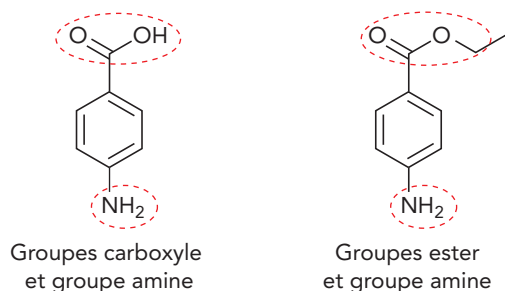
$$p = 0,60, \quad \text{soit } 60 \, \%.$$

3. a. La réaction inverse de celle de sa synthèse est la réaction d'hydrolyse de l'ester. On obtient de l'aspirine et du paracétamol.

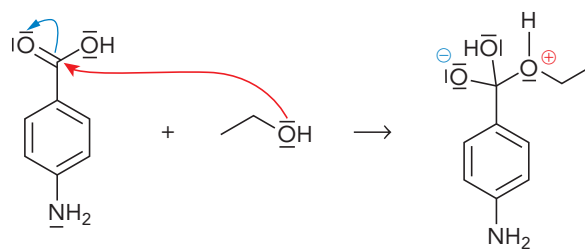
b. On appelle ce médicament di-antalgique, car il libère deux molécules antalgiques après son ingestion.

14 Synthèse d'un médicament : la benzocaïne

1. a. Les groupes fonctionnels des molécules HA et E sont :



b. Le mouvement de doublets, qui permet d'expliquer la formation de la liaison C–O, est représenté ci-dessous :

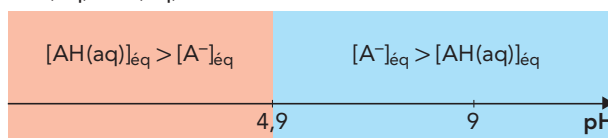


c. La réaction est sélective, car on obtient un seul produit, alors qu'on aurait pu envisager d'autres mouvements de doublets d'électrons.

2. a. Les ions oxonium apportés par l'acide sulfurique jouent le rôle de catalyseur.

b. Il faut chauffer pour accélérer la réaction, car la température est un facteur cinétique. L'intérêt du chauffage à reflux est de pouvoir chauffer sans perte.

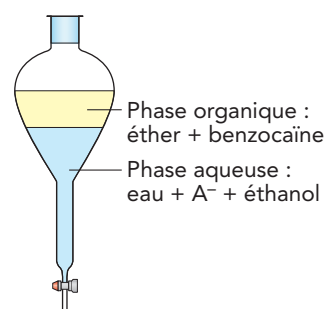
3. a. Le diagramme de prédominance du couple HA(aq)/A⁻(aq) est :



Après l'ajout de carbonate de calcium, le pH du milieu vaut 9, l'espèce qui prédomine est donc l'espèce A⁻, l'ion 4-aminobenzoate issu de l'acide HA qui n'a pas réagi.

b. Cette espèce est très soluble dans l'eau et faiblement soluble dans l'éther, elle se trouve donc dans la phase aqueuse.

c. L'ampoule à décanter, après agitation et décantation, est présentée sur le schéma ci-dessous :



4. Le spectre RMN obtenu est bien celui de la benzocaïne.

Par ordre de déplacement chimique, on trouve les signaux caractéristiques de :

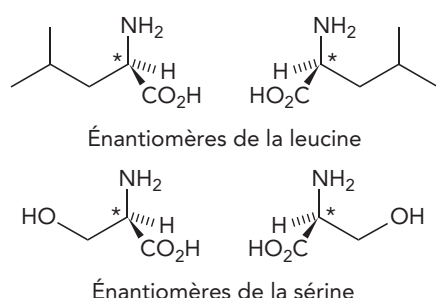
- 3 H du groupe méthyle de $\text{CH}_3\text{--CH}_2\text{--O--}$ de la chaîne terminale de l'ester. Le triplet indique bien qu'il se trouve adjacent à un groupe $\text{--CH}_2\text{--}$;
- 2 H sur un signal large du groupe --NH_2 ;
- 2 H présentant un quadruplet : il s'agit donc du groupe $\text{--CH}_2\text{--}$ adjacent au --CH_3 ;
- les 4 H suivants sont ceux du noyau benzénique.

15 Synthèse d'un dipeptide

1. a. La leucine et la sérine possèdent toutes deux un carbone asymétrique :



b. Ces molécules sont chirales et possèdent chacune un énantiomère :

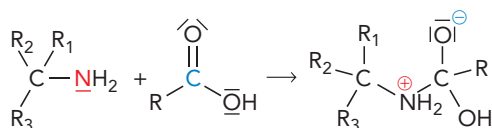


c. La leucine possède un groupe amine et un groupe carboxyle.

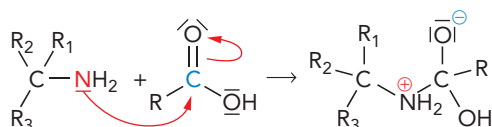
La sérine possède, en plus, un groupe hydroxyle.

d. La sérine est plus soluble dans l'eau que la leucine, car la présence du groupe hydroxyle permet un plus grand nombre de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau.

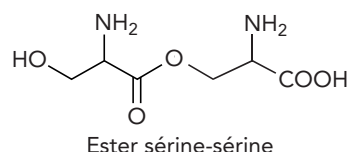
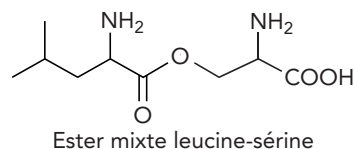
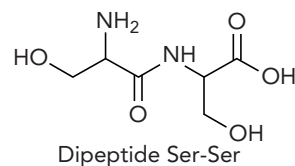
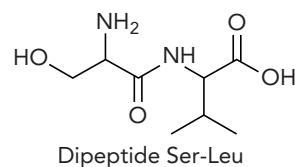
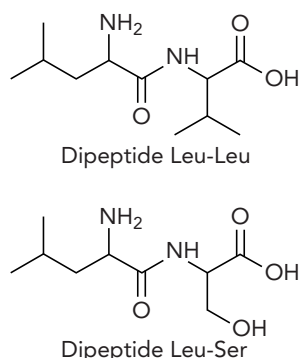
2. a. Les sites donneurs et récepteurs de doublet d'électrons sont représentés respectivement en rouge et en bleu ci-dessous :



b. Les mouvements des doublets d'électrons sont :



3. a. Les formules topologiques des six produits possibles sont :



b. Il faudra activer la fonction acide carboxylique de la leucine.

c. Il faudra protéger la fonction amine de la leucine et les fonctions acide carboxylique et alcool de la sérine.

Pour aller plus loin

16 Bromination of cinnamic acid

Traduction du texte :

« La préparation du 1-bromo-2-phényléthylène consiste à réaliser une bromation stéréospécifique de l'acide (*E*)-cinnamique suivie par une élimination décarboxylante du bromoacide obtenu. Cette dernière réaction conduit presque exclusivement au (*Z*)- β -bromostyrène quand elle est conduite dans la butanone, alors que le produit majoritaire est le stéréoisomère *E* lorsqu'elle est conduite dans l'eau.

Protocole expérimental

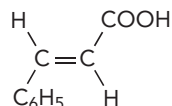
Une solution de dibrome à $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans le chloroforme est préparée avant la séance de TP.

Attention : le dibrome et les solutions de chloroforme sont hautement toxiques et corrosifs.

Dans un erlenmeyer de 150 mL, dissoudre 7,5 g d'acide (*E*)-cinnamique commercial dans une quantité minimale de chloroforme (50 mL) sous agitation magnétique et à l'aide d'un bain-marie. Une fois la dissolution terminée, ôter le bain d'eau chaude et ajouter lentement la solution de dibrome (5,5 mL). La couleur brune disparaît progressivement et un solide blanc apparaît.

Agiter 10-15 minutes à température ambiante, puis refroidir le milieu réactionnel dans un bain de glace et d'eau salée jusqu'à ce que la cristallisation soit complète. Le composé bromé est ensuite filtré, lavé avec quelques millilitres de chloroforme froid et séché. Le rendement obtenu est de 60 %.

1. La formule semi-développée de l'acide (E)-cinnamique est :



Complément

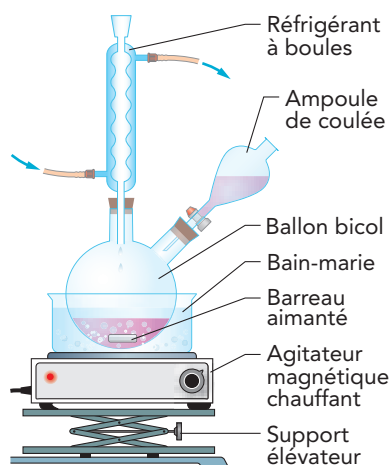
La représentation ci-dessus n'est pas une formule semi-développée intégrale, mais le but de la question est de mettre en évidence l'isomérisie *E* autour de la double liaison.

La bromation de l'acide cinnamique peut se classer dans la catégorie des réactions d'additions.

2. La précaution principale à prendre réside dans la manipulation de la solution de brome dans le chloroforme, car elle est très corrosive et toxique (gants, lunettes, blouse sont recommandés).

3. Le solvant utilisé pour cette synthèse est le chloroforme, il est prélevé à l'éprouvette graduée (précision suffisante pour le solvant).

4. Le montage expérimental décrit dans l'énoncé est rudimentaire : la réaction est réalisée dans un erlenmeyer sans qu'un dispositif de reflux ne soit mentionné. Pour plus de précautions, il convient d'utiliser un montage à reflux avec un ballon bicol et une ampoule de coulée :



On chauffe pour augmenter la vitesse de la réaction et la solubilité du solide.

On agite pour augmenter la vitesse de dissolution du solide et homogénéiser la température.

5. Les quantités initiales de réactifs sont :

- acide (E)-cinnamique : $n_1 = 50 \text{ mmol}$;
- dibrome : $n_2 = 51 \text{ mmol}$.

La stœchiométrie de la réaction indique que celle-ci se fait mole à mole.

Le dibrome est donc en excès, le réactif limitant est l'acide (E)-cinnamique.

6. Pour éviter tout emballement de la réaction, on retire le bain-marie après dissolution complète de l'acide cinnamique dans le solvant et on introduit lentement le dibrome.

7. Lors de l'ajout de dibrome celui-ci se décolore quand il réagit.

8. Juste avant la filtration, on refroidit le ballon dans un mélange glace-sel (température inférieure à 0°C) pour parfaire la cristallisation.

9. Le chloroforme utilisé pour rincer le solide est utilisé glacé pour limiter au maximum les pertes de produits par dissolution.

10. On attend 50 mmol de produit comme le montre la stœchiométrie de la réaction, soit une masse :

$$m = n_{\text{max}} \cdot M = 50 \times 10^{-3} \times 307,8 = 15,4 \text{ g.}$$

Le rendement étant de 60 %, la masse obtenue est de 9,2 g.

11. Une réaction diastéréosélective conduit majoritairement à un des diastéréoisomères possibles lorsque plusieurs diastéréoisomères sont envisageables pour un produit de réaction. C'est le cas ici : on obtient majoritairement le (Z)- β -bromostyrène si on réalise la réaction dans la butanone, et exclusivement le (E)- β -bromostyrène si on la réalise dans l'eau.

12. Il n'est pas surprenant que ces deux composés n'aient pas la même odeur, car deux diastéréoisomères n'ont généralement pas les mêmes propriétés bio-chimiques.

17 Analyse critique de protocole

1. L'acide sulfurique est ajouté avec précautions car sa dissolution dans l'eau est exothermique. Il convient de contrôler cette réaction afin qu'il n'y ait pas d'emballement.

2. Le chauffage a pour but d'accélérer la réaction, la température étant un facteur cinétique.

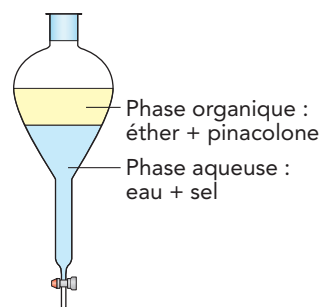
3. Avant le chauffage, tous les réactifs sont solubles dans l'eau (l'acide sulfurique et le diol). Après le chauffage, le produit organique apparaît, il est non miscible à l'eau.

4. On doit refroidir le mélange avant de procéder à l'hydrodistillation, car on a besoin de changer de montage : on passe d'un mélange réactionnel d'un montage à reflux à un montage d'hydrodistillation. On veut donc éviter toute émission de vapeurs.

5. L'espèce chimique entraînée par l'hydrodistillation est le composé organique (pinacolone).

6. On rajoute du sel au distillat pour diminuer la solubilité du composé organique dans l'eau.

7. L'ampoule à décanter avec la position et la composition des différentes phases est présentée ci-dessous. Le rôle de l'éther est d'extraire le produit organique de la phase aqueuse afin de récupérer le maximum de produit organique.



8. a. Le bain-marie augmente la température du mélange et favorise l'évaporation du solvant.

b. Abaisser la pression à l'intérieur du ballon a pour effet d'abaisser la température d'ébullition du solvant. Sa séparation est donc facilitée.

c. La rotation du ballon permet d'augmenter la surface d'évaporation et d'homogénéiser la température du mélange.

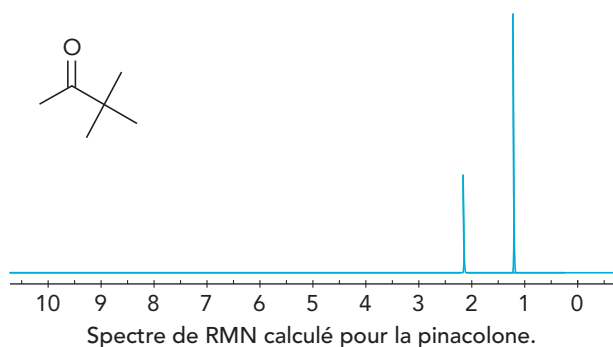
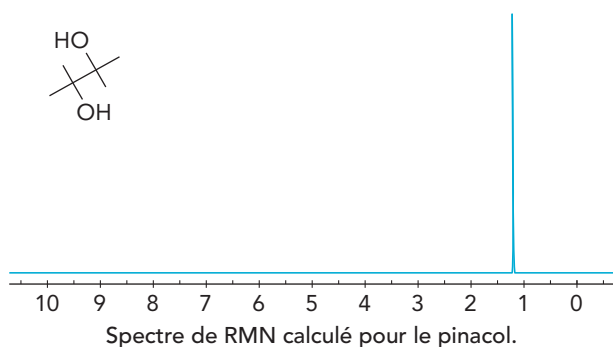
9. a. Le réactif contient deux fonctions alcool et le produit une fonction cétone.

b. D'après le spectre IR, on est sûr que la réaction a eu lieu, car la large bande d'absorption caractéristique des groupes O—H (3200 et 3600 cm^{-1}) n'est plus présente. On trouve, en revanche, le pic caractéristique d'un groupe $\text{C}=\text{O}$ vers 1700 cm^{-1} .

c. Les spectres de RMN du réactif et du produit seraient immédiatement distinguables :

– celui du pinacol ne présenterait qu'un seul singulet, car tous les atomes d'hydrogène de cette molécule sont équivalents et les quatre groupes CH_3 – sont tous liés à un carbone qui ne porte aucun hydrogène ;

– celui de la pinacolone présenterait deux singulets, car le groupe CH_3 – adjacent au groupe fonctionnel cétone aurait un déplacement chimique plus important que celui des trois autres groupes CH_3 – de cette molécule.



10. Quantité initiale de pinacol :

$$n = \frac{m_{\text{pinacol}}}{M_{\text{pinacol}}} = \frac{50}{118,2} = 0,42 \text{ mol.}$$

Donc la quantité théorique de pinacolone est :

$$n_{\text{max}} = 0,42 \text{ mol,}$$

ce qui correspond à une masse de pinacolone égale à :

$$m_{\text{max}} = n_{\text{max}} \cdot M_{\text{pinacolone}} = 0,42 \times 100,1 = 42 \text{ g.}$$

Le rendement vaut :

$$\rho = \frac{m_{\text{pinacol}}}{m_{\text{max}}} = \frac{35,0}{42} = 0,83, \text{ soit } 83 \text{ \%.}$$

Retour sur l'ouverture du chapitre

18 Autour de l'aspartame

1. Un **édulcorant artificiel** est une substance au goût sucré fabriqué par l'homme ; il n'y a pas d'équivalent dans la nature.

Un **ester méthylique** est un ester dont la chaîne alkyle est un groupe méthyle.

Des **stéréoisomères** ont même formule semi-développée ; ils diffèrent par la position relative des atomes dans la molécule.

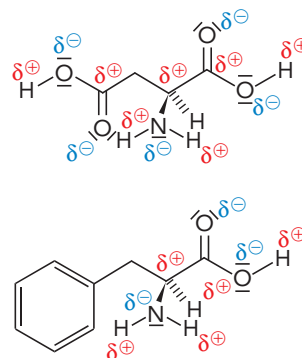
Deux **isomères** ont même formule brute, mais des formules développées différentes.

Le **couplage peptidique** est une réaction chimique qui résulte de la réaction de deux acides aminés. Lors de cette réaction, la fonction acide carboxylique de l'un des acides aminés réagit avec la fonction amine de l'autre.

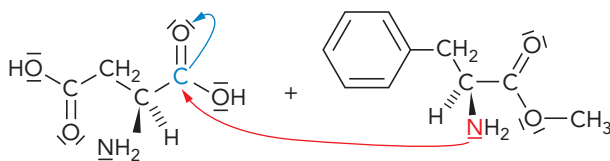
2. Les fonctions chimiques de l'aspartame sont : deux fonctions acides carboxyliques et une fonction amine.

3. a. D'après la structure de l'aspartame, des deux fonctions acide de l'acide aspartique, c'est celle qui est immédiatement adjacente au carbone portant l'amine qui réagit lors de la synthèse.

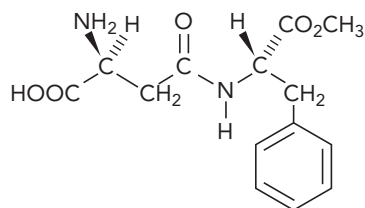
b. Les sites donneurs (δ^-) et accepteurs (δ^+) de doublet d'électrons sont représentés respectivement en bleu et en rouge ci-dessous :



c. Formation de la liaison C—N :



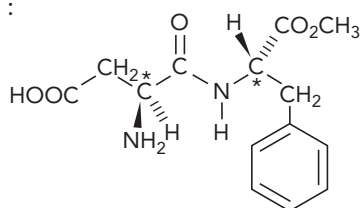
d. La formule topologique de l'isomère amer de l'aspartame, celui qui résulte du couplage peptidique sur le second acide carboxylique de l'acide aspartique, est présentée ci-dessous :



e. Pour éviter les réactions parasites, on doit protéger la fonction amine et la deuxième fonction acide carboxylique de l'acide aspartique.

f. Une fois le couplage réalisé, il faudra cliver les groupes protecteurs.

4. a. Les atomes de carbone asymétriques dans la molécule d'aspartame sont indiqués sur la formule ci-dessous :



b. L'aspartame ne peut pas être utilisé dans la fabrication de gâteaux, car, vers 160 °C, il s'épimérise en ses stéréoisomères qui sont amers.

5. L'expression « chauffage au reflux d'éthanol » signifie que le chauffage se fait en présence d'éthanol comme solvant ; c'est lui qui est condensé dans le tube réfrigérant à boules.

6. Cette technique repose sur les différences de températures d'ébullition des divers composés présents dans le mélange.

7. a. Il s'agit de l'étape de purification appelée recristallisation.

b. Elle est basée sur la différence de solubilité des impuretés et du produit synthétisé dans le solvant.

8. On peut caractériser le produit formé soit par CCM, soit par mesure de son point de fusion, soit par spectroscopie (RMN ou IR).

Comprendre un énoncé

19 Synthèse de l'acétate de vanilline

1. Les fonctions encadrées en pointillés sont, respectivement, une fonction aldéhyde, une fonction ester et une fonction acide carboxylique.

2. La réaction est effectuée à froid, car la réactivité de l'anhydride acétique est très grande. Ainsi, on évite un emballement de la réaction (et donc les réactions parasites).

3. On recristallise pour purifier le produit synthétisé. Cette technique est basée sur la différence de solubilité entre les impuretés et le produit dans le solvant de recristallisation.

4. Le chromatogramme indique que le solide obtenu après la synthèse contient bien l'acétate de vanilline, car il y a une tache qui a élué au même rapport frontal que l'acétate de vanilline de référence, mais aussi une impureté. Cette dernière n'est plus présente après l'étape de recristallisation.

5. On effectue la réaction avec les quantités initiales de réactifs :

$$\text{Vanilline : } n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{3,0}{152} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{Anhydride acétique : } n_a &= \frac{m_a}{M_a} = \frac{\rho_a \cdot V_a}{M_a} = \frac{d_a \cdot \rho_{\text{eau}} \cdot V_a}{M_a} \\ &= \frac{1,08 \times 1,00 \times 8,0}{102} \\ &= 8,5 \times 10^{-2} \text{ mol.} \end{aligned}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction, l'anhydride acétique est en excès, la vanilline est le réactif limitant. On peut donc obtenir une quantité maximale d'acétate de vanilline égale à :

$$n_{\text{max}} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Or, on en obtient une quantité :

$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{3,1}{194} = 1,6 \times 10^{-2} \text{ mol.}$$

Le rendement vaut donc :

$$\rho = \frac{n_2}{n_{\text{max}}} = \frac{1,6 \times 10^{-2}}{2,0 \times 10^{-2}} = 0,81, \text{ soit } 81 \, \%.$$

Bibliographie et sitographie

- Pour la synthèse peptidique : A. DURUPHY, O. DURUPHY, A. JAUBERT, *Chimie Terminale D*, Hachette, collection Eurin-Gié, 1989.
- J. DROUIN, *Introduction à la chimie organique*, Librairie du Cèdre, 2005.
- P. C. VOLLHARDT et N. E. SCHORE, *Traité de chimie organique*, De Boeck, 2004.
- J. CLAYDEN, *Chimie organique*, De Boeck, 2002.
- M. CHAVANNE et A. JULLIEN, *Chimie organique expérimentale*, Belin, 1996.
- Pour les TP : sujets de BTS (http://www.educnet.education.fr/rnchimie/bts_c/annales/orga.htm)
sujets des Olympiades nationales de Chimie (<http://www.olympiades-chimie.fr/index.html>).

Activités

1 Quelques chaînes de transmission d'informations (p. 516-517)

1

Chaîne de transmission d'informations	Encodeur	Émetteur	Nature du signal transmis et milieu de transmission	Récepteur	Décodeur
Signaux de fumée	Cerveau d'un Indien	Fumée	Lumière diffusée par la fumée qui se propage dans l'air	Œil d'un autre Indien	Cerveau de l'Indien
Symphonie de Beethoven	Cerveau de Beethoven	Parchemin	Écriture sur le parchemin transporté par le cavalier de la poste	Chef d'orchestre	Cerveau du chef d'orchestre
Téléphone filaire	Microphone	Système électronique	Signal analogique transmis par le fil électrique	Système électronique	Haut-parleur
Téléphone cellulaire	Microphone et convertisseur analogique-numérique	Antenne	Ondes électromagnétiques qui se propagent dans l'air	Antenne	Convertisseur numérique-analogique et haut-parleur

2 On peut noter quelques étapes importantes de l'évolution de la téléphonie :

- le passage de la mise en contact de deux personnes par une opératrice à une mise en contact automatique ;
- le passage de la transmission filaire à la transmission sans fil (mobilité) ;
- la miniaturisation des téléphones ;
- le codage numérique de l'information ;
- la possibilité de transmettre d'autres types d'informations que des informations sonores.

3 Les premiers câbles transcontinentaux sont en cuivre, torsadés d'abord, puis coaxiaux à partir de 1933. Les informations transmises sont de nature électrique. À partir de 1988, des fibres optiques remplacent les câbles de cuivre. Les signaux transmis sont alors des ondes électromagnétiques. Le changement de support de transmission a permis le passage des signaux analogiques aux signaux numériques. Cela a engendré, avec la miniaturisation de l'électronique, l'augmentation du débit de données, et la possibilité de transmettre d'autres informations que le son.

2 La conversion analogique numérique (p. 518-519)

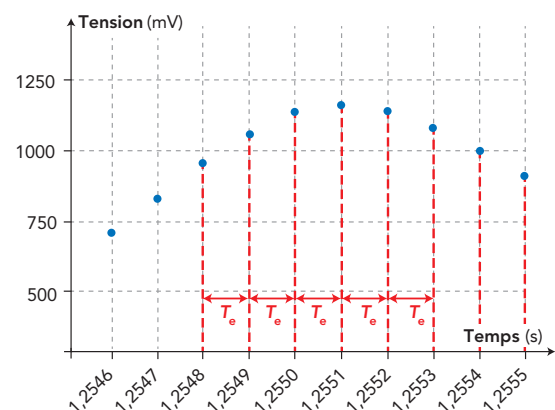
A L'échantillonnage

1 Le schéma ci-contre a été agrandi pour plus de clarté. L'acquisition a bien été faite sur 5 s.

La durée séparant deux acquisitions consécutives est la période d'échantillonnage T_e qui a pour valeur 100 μ s.

On procède de même pour les autres acquisitions et on retrouve bien les différentes périodes d'échantillonnage.

2 Le son est d'autant plus fidèlement retranscrit que la période d'échantillonnage est petite.



B La résolution

3 Le nombre est 12 bits pour la plupart des systèmes d'acquisition.

4 La résolution est donnée par la relation :

$$\text{Résolution} = \frac{\text{plage de mesure}}{2^n} \quad \text{avec } n, \text{ le nombre de bits.}$$

Calibre	-30 V / +30 V	-15 V / +15 V	-5 V / +5 V	-0,25 V / +0,25 V
Plage de mesure	60 V	30 V	10 V	0,5 V
Résolution	15 mV	7,3 mV	2,4 mV	0,12 mV

5 Les captures d'écran montrent que les résolutions calculées sont bien égales aux résolutions mesurées.

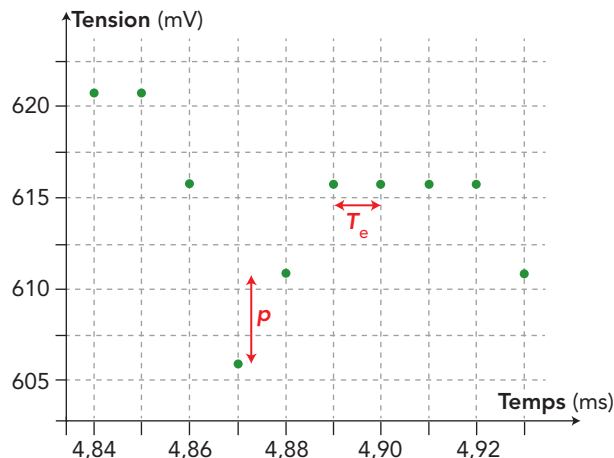
6 a. Plus le calibre est petit, plus la résolution a une valeur faible. La mesure d'une tension est d'autant plus précise.

b. L'inconvénient est que la plage de mesure est peu étendue.

7 La période d'échantillonnage vaut 0,01 ms, soit $1 \times 10^2 \mu\text{s}$.

8 a. $p = \frac{20}{2^{12}} \approx 4,9 \times 10^{-3} \text{ V} = 4,9 \text{ mV}$.

b. Sur la représentation graphique ci-contre, on a bien un pas proche de 5 mV.



3 Et l'image devint numérique... (p. 520-521)

A L'image numérique et le pixel

1 La taille du fichier image augmente avec la définition de l'image.

La qualité d'une image augmente avec sa définition.

B Le codage RVB

2

Code RVB d'un pixel	255-211-078	11-145-70	122-42-234	67-201-240
Code hexadécimal du même pixel	FF-D3-4E	B-91-46	7A-2A-EA	43-C9-F0

3 Pour chaque couleur, on convertit deux à deux les valeurs données en hexadécimal en décimal.

On trouve la même valeur que celle qui s'affiche en décimal.

4 Les codes RVB de pixels blanc, rouge, vert et jaune confirment les résultats de la synthèse additive des couleurs vue en classe de Première S : par exemple, le jaune s'obtient en superposant du rouge et du vert.

5 Un pixel d'une image en niveaux de gris est codé en RVB par trois fois le même nombre.

4 Le numérique au service de l'optique (p. 521)

1 Lorsque la tension d'alimentation de la lampe diminue, le maximum d'intensité lumineuse du spectre se déplace vers des pixels de plus grand numéro (les pixels sont numérotés de gauche à droite).

Plus le numéro du pixel augmente, plus la longueur d'onde de la radiation lumineuse augmente ; on se

déplace donc vers le rouge. Cela confirme qualitativement la loi de Wien vue en Première S : quand la température de la source diminue (tension d'alimentation plus faible), le maximum d'intensité lumineuse se décale vers les grandes longueurs d'onde.

Exercices (p. 527-537)

QCM

1. A, B et C; 2. C; 2. 1. B; 2. B et C; 3. A; 4. B; 3. 1. C; 2. B; 3. B; 4. A.

Application immédiate

4 Comprendre la numérisation d'un signal

- Si on double la fréquence d'échantillonnage, il y a deux fois plus de mesures pendant la même durée. On verrait une différence dans l'état 2 avec deux fois plus d'échantillons.
- Avec un codage sur 3 bits, on affecterait une valeur numérique à chaque échantillon parmi un ensemble discret de 8 (2^3) valeurs au lieu de 16 (2^4) lors de la conversion actuelle.

Pour commencer

5 Identifier les éléments d'une chaîne de transmission d'informations

- Une chaîne de transmission d'informations est l'ensemble des éléments qui permettent de transmettre une information d'un lieu à un autre.
- Le thème photographié constitue l'information à transmettre; l'appareil photo a joué le rôle d'encodeur lors de la prise de vue; le câble USB joue le rôle de canal de transmission, l'imprimante celui de décodeur.

6 Connaître les conditions de transmission

- Le premier opérateur joue le rôle d'encodeur. Le second opérateur, à l'aide de sa longue vue, décode le signal.

Le canal de transmission est l'air entre les deux relais, la nature du signal est la lumière (ondes électromagnétiques).

- Ce mode de transmission ne fonctionne ni la nuit, ni par temps de brouillard.

7 Citer les canaux de transmission

a. Dans un canal de transmission utilisé pour la téléphonie filaire, on trouve les téléphones émetteurs et récepteurs, les câbles coaxiaux reliant les téléphones et les signaux électriques qui circulent dans les câbles.

Le milieu de transmission peut également être une fibre optique; dans ce cas, le signal est de nature électromagnétique.

b. Dans un canal de transmission utilisé pour la télévision, on trouve les antennes émettrices et réceptrices, les satellites.

Le milieu de transmission est l'atmosphère terrestre, voire au-delà (pour les satellites), et les signaux sont de nature électromagnétique.

c. Dans un canal de transmission utilisé pour la radio, on distingue les antennes émettrices et réceptrices. Le milieu de transmission est l'air et les signaux sont des ondes hertziennes (ondes électromagnétiques).

8 Définir un signal numérique

1. Un signal analogique est un signal qui varie de façon continue au cours du temps, alors qu'un signal numérique varie de façon discontinue, par paliers, au cours du temps.

2. Pour numériser un signal, il faut l'échantillonner, c'est-à-dire prélever à intervalles de temps égaux des échantillons du signal analogique, puis le quantifier, c'est-à-dire affecter à chaque échantillon une valeur permise qui dépend de la résolution du convertisseur, valeur qui est ensuite codée par une suite de nombres binaires.

9 Calculer une fréquence d'échantillonnage

- Deux périodes ont une durée de 9,0 ms, donc la période du signal est $T = 4,5$ ms.

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1}{4,5 \times 10^{-3}} = 2,2 \times 10^2 \text{ Hz.}$$

2. a. La fréquence d'échantillonnage f_e représente le nombre d'échantillons prélevés par seconde.

b. Graphiquement, on compte dix échantillons prélevés en 2,0 ms, soit:

$$f_e = \frac{10}{2,0 \times 10^{-3}} = 5,0 \times 10^3 \text{ Hz ;}$$

$$\frac{f_e}{f} = \frac{5,0 \times 10^3}{2,2 \times 10^2} = 23.$$

La fréquence d'échantillonnage est 23 fois plus élevée que la fréquence du signal sonore.

c. Pour que le signal numérisé soit le plus fidèle possible au signal réel, il faut que le rapport $\frac{f_e}{f}$ augmente.

10 Calculer le pas d'un CAN

- La plage de mesure de ce CAN est de 9,0 V.

2. a. Le pas d'un convertisseur représente la plus petite variation de tension analogique que le convertisseur peut repérer.

$$b. p = \frac{\text{plage de mesure}}{2^n} = \frac{9,0}{2^{12}} = 2,2 \times 10^{-3} \text{ V}$$

Le pas de ce convertisseur est de $2,2 \times 10^{-3}$ V.

11 Définir une image numérique

1. Une image numérique est une image codée par un tableau de nombres.

2. La plus petite unité composant une image numérique est le pixel.

12 Connaître la signification d'un tableau de nombres

1. Une case du tableau contient le codage RVB d'un pixel dans le système décimal.
2. Chaque pixel étant codé par trois nombre décimaux identiques, il s'agit d'une image en niveaux de gris.
3. a. L'image possède trois lignes et quatre colonnes. Sa définition est de $3 \times 4 = 12$ pixels. Chaque pixel est codé sur 24 bits, soit 3 octets. La taille de l'image est de $3 \times 12 = 36$ octets.
b. Chaque pixel est codé sur 8 bits, soit 1 octet. La taille de l'image est de 12 octets.

13 Associer un tableau de nombres à une image numérique

1. a. Un pixel correspond au plus petit détail d'une image.
b. Un pixel est représenté par un carré sur l'image (voir p. 530 du manuel).
c. Si l'image était encore plus agrandie, les pixels seraient représentés par des carrés plus grands.
2. Les zones 1, 2 et 3 sont respectivement rouge, blanche et verte.
3. Les tableaux correspondent au codage RVB de chaque pixel :
 - Le rouge correspond à une intensité dominante pour le sous-pixel rouge, ce qui apparaît dans le tableau (C). La zone 1 correspond au tableau (C).
 - Le blanc est obtenu par synthèse additive de rouge, de vert et de bleu. Il faut donc que les trois sous-pixels aient une valeur proche de 256. Cela apparaît dans le tableau (B). La zone 2 correspond au tableau (B).
 - Le vert correspond à une intensité dominante pour le sous-pixel vert, ce qui apparaît dans le tableau (A). La zone 3 correspond au tableau (A).

Pour s'entraîner

14 Jouer avec la Wiimote®

1. Le canal de transmission est constitué des émetteurs récepteurs infrarouges, de l'air de la pièce dans laquelle est placé le jeu et des ondes infrarouges.
2. a. Les ondes infrarouges sont des ondes électromagnétiques.
b. Toutes les ondes électromagnétiques dans le vide se déplacent à la vitesse de la lumière de valeur $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

15 Échantillonnage et CD

1. La fréquence maximale du son audible par l'oreille humaine étant de 20 kHz, il faut choisir une fréquence d'échantillonnage minimale de 40 kHz.
2. Cette fréquence d'échantillonnage est légèrement supérieure à la valeur trouvée à la question 1 ; cette valeur est donc en accord avec le résultat de la question précédente.

3. La mesure est codée sur 16 bits ; on peut donc coder $2^{16} = 65536$ niveaux d'intensité sonore différents.

4. Un niveau d'intensité sonore est codé sur 16 bits, soit 2 octets, une mesure est réalisée toutes les $\frac{1}{44,1 \times 10^3} \text{ s}$ et le CD a une capacité de 700 Mio, soit 700×2^{20} octets.

La durée maximale d'enregistrement de ce CD est de :

$$\frac{700 \times 2^{20}}{2} \times \frac{1}{44,1 \times 10^3} = 8,32 \times 10^3 \text{ s} = 139 \text{ min.}$$

16 Acquisition... d'une carte d'acquisition

1. Le pas du convertisseur a pour expression :

$$p = \frac{\text{plage de mesure}}{2^n} = \frac{5,0}{2^8} = 20 \times 10^{-3} \text{ V} = 20 \text{ mV.}$$

2. On a besoin, au cours de ce TP, d'une précision de 10 mV. Or, ce CAN a une résolution trop grande (20 mV). Il ne correspond pas aux besoins du lycée.

3. Le pas p doit avoir une valeur au maximum égale à 10 mV.

De $2^n = \frac{\text{plage de mesure}}{p}$, il vient :

$$n = \frac{\ln \frac{\text{plage de mesure}}{p}}{\ln 2} = \frac{\ln \frac{5,0}{10 \times 10^{-3}}}{\ln 2} = 9,0.$$

Le CAN doit comporter 9 bits.

17 Un scanner à plat

1. Un pixel est la plus petite unité composant l'image numérisée.

2. Un scanner code les couleurs d'une image en analysant les composantes RVB de chaque pixel, puis en associant des valeurs comprises entre 0 et 255 à chaque composante.

3. Un scanner numérise une image, car il découpe une image en pixels et lui associe un tableau de nombres.

4. Chaque pixel peut restituer $256 \times 256 \times 256$ couleurs, soit plus de 16 millions de couleurs.

18 Mesures dans un ballon expérimental

1. Le convertisseur effectue deux mesures par seconde, donc sa fréquence d'échantillonnage est :

$$f_e = 2 \text{ Hz.}$$

2. a. La résolution ou le pas du convertisseur est la plus petite variation de tension analogique que peut repérer le convertisseur.

b. $p = \frac{\text{plage de mesure}}{2^n} = \frac{5,0}{2^{10}} = 4,9 \times 10^{-3} \text{ V} = 4,9 \text{ mV}$

C'est ce qui est indiqué sur la notice. Le CAN du convertisseur est bien de 10 bits.

19 Botanicals: vos plantes vous appellent !

1. Les éléments du texte constitutifs d'une chaîne de transmission d'informations sont :

le capteur d'humidité – le câble USB – la carte électronique – le câble Ethernet – le réseau Internet (Twitter) – le téléphone portable.

2.



3.

Direction du signal	Support de transmission	Nature du signal
Signal transmis du capteur vers la carte de l'ordinateur	Câble électrique	Signal électrique
Signal transmis de l'ordinateur au réseau Internet	Câble Ethernet	Signal électrique
Signal transmis du réseau Internet au téléphone portable	Atmosphère terrestre	Ondes électromagnétiques

20 Le réseau téléphonique

1. La première étape de la numérisation est l'échantillonnage qui consiste à prélever à intervalles de temps égaux des échantillons du signal analogique. Après l'échantillonnage, vient la quantification. À chaque échantillon est affectée une valeur permise qui dépend de la résolution du convertisseur. La dernière étape de la numérisation est le codage. À chaque échantillon quantifié, on attribue un nombre binaire.

2. La fréquence d'échantillonnage des centraux téléphoniques est de 8000 Hz.

3. Le nombre de niveaux d'intensité sonore que l'on peut obtenir avec un codage 8 bits est de :

$$2^8 = 256 \text{ niveaux différents.}$$

4. Sachant que 8000 échantillons sont prélevés par seconde et que chacun est codé sur 8 bits, on obtient :

$$8 \times 8000 = 64\,000 \text{ bits/s, soit } 62,5 \text{ Kibit/s.}$$

21 À chacun son rythme

1. Deux mesures consécutives sont séparées d'une durée qui est la période d'échantillonnage :

$$T_e = \frac{1}{f_e} = \frac{1}{1,0 \times 10^3} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ s} = 1,0 \text{ ms.}$$

2. a. Le pas du convertisseur est de :

$$p = \frac{\text{plage de mesure}}{2^n} = \frac{10,0}{2^6} = 0,156 \text{ V.}$$

b. Les huit premières valeurs que peut quantifier le convertisseur sont : 0 ; 0,156 ; 0,313 ; 0,469 ; 0,625 ; 0,781 ; 0,938 ; 1,094 (en volt).

3. Pour passer de la valeur analogique à la valeur numérique, on divise la tension analogique par le pas, puis on multiplie la partie entière du nombre obtenu par le pas.

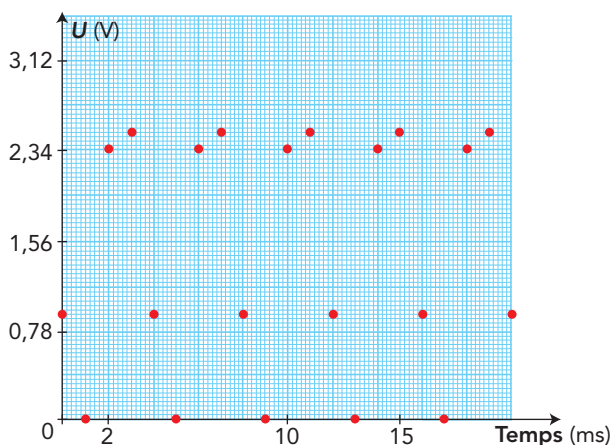
Exemple pour le premier cas :

$$\frac{U_a}{p} = \frac{1,1}{0,156} = 7,04$$

$$7 \times \frac{10,0}{2^6} = 1,094.$$

T (ms)	0	1	2	3	4	5	6	7	8
U_a (V)	1,1	0,0	2,4	2,7	1,1	0,0	2,4	2,7	1,1
U_n (V)	1,094	0	2,34	2,66	1,094	0	2,34	2,66	1,094

4. Représentation d'un signal numérique :



22 Stockage de photos numériques

1. Une image contient 5 millions de pixels, chacun codé sur 16 bits ou 2 octets.

Cette image contient $16 \times 5 \times 10^6 = 8 \times 10^7$ bits, soit 1×10^7 octets.

La taille de cette image est de 1×10^7 octets.

2. On peut stocker $\frac{2 \times 2^{30}}{1 \times 10^7} = 214$ images de cette taille sur la carte mémoire.

23 Précision d'un multimètre

1. Pour le calibre $\pm 20 \text{ V}$, le pas du CAN est :

$$p = \frac{40}{2^{16}} = 6,1 \times 10^{-4} \text{ V.}$$

$$\text{Pour } \pm 2 \text{ V, } p = 6,1 \times 10^{-5} \text{ V.}$$

$$\text{Pour } \pm 200 \text{ mV, } p = 6,1 \times 10^{-3} \text{ mV.}$$

$$\text{Pour } \pm 20 \text{ mV, } p = 6,1 \times 10^{-4} \text{ mV.}$$

2. a. Le format d'affichage paraît approprié, car la résolution du multimètre sur ce calibre est 0,0061 mV et l'affichage indique une valeur avec deux décimales, soit une précision de 0,01 mV.

b. L'incertitude relative portant sur cette mesure est de :

$$\frac{6,1 \times 10^{-3}}{176,02} = 3,5 \times 10^{-5} \text{ soit } 0,0035 \text{ \%.}$$

Pour aller plus loin

24 Critère de Shannon et théorie de l'échantillonnage

1. Onze périodes d'échantillonnage s'étendent sur 29,5 ms, soit une fréquence d'échantillonnage $f_{eD} = 370 \text{ Hz}$.

2. D'après le spectre en fréquences A, dont la numérisation du son est très fidèle, l'harmonique de rang le plus élevé (le quatrième) a une fréquence :

$$f = 4 f_1 = 4 \times 110 = 440 \text{ Hz.}$$

3. a. Numérisation A : $\frac{f_{eA}}{f} = \frac{3,5 \times 10^3}{440} = 8,8$.

Numérisation B : $\frac{f_{eB}}{f} = \frac{1,5 \times 10^3}{440} = 3,5$.

Numérisation C : $\frac{f_{eC}}{f} = \frac{800}{440} = 1,8$.

Numérisation D : $\frac{f_{eD}}{f} = \frac{370}{440} = 0,84$.

b. Le critère de Shannon est vérifié pour les numérisations A et B ; il ne l'est pas pour les numérisations C et D.

4. On constate que le spectre en fréquences de la numérisation B est identique à celui de la numérisation A qui est très fidèle au son émis. Or, $f_{eB} < f_{eA}$; il est donc inutile d'augmenter indéfiniment la fréquence d'échantillonnage, car la qualité de la numérisation n'en est pas meilleure.

En revanche, la taille du fichier correspondant à cette numérisation est d'autant plus grande que la fréquence d'échantillonnage est élevée, d'où une place pour le stocker plus importante.

25 La téléphonie mobile

1. Dans la téléphonie mobile, le canal de transmission est constitué des antennes émettrice et réceptrice, des ondes électromagnétiques et du milieu de propagation de ces ondes, l'air.

2. Le réseau GSM permet de transmettre des SMS, des sons, des images, des vidéos, de surfer sur Internet, etc.

3. a. La voix est un signal analogique, ce qui signifie que l'intensité sonore varie de façon continue dans le temps.

b. « La voix est numérisée » signifie que le signal électrique correspondant aux sons émis est échantillonné, quantifié, puis codé en langage binaire.

4. a. Deux groupes de fréquences sont utilisés pour le réseau de téléphonie mobile.

b. Le premier groupe utilise deux blocs de fréquences, un compris entre 890 et 915 MHz, et un autre entre 935 et 960 MHz. La largeur de chaque bloc est donc de 25 MHz.

Un bloc est ensuite divisé en canaux de 0,2 MHz, il y a donc 125 canaux dans un bloc.

Le premier groupe peut donc envoyer 125 communications.

Par un raisonnement analogue, on déduit que le deuxième groupe peut assurer 375 communications simultanées.

5. a. Avec un seul émetteur, on ne pourrait avoir que $375 + 125 = 500$ communications simultanées.

b. Pour traiter davantage de communications, le GSM utilise le multiplexage temporel. Les informations correspondant à la voix numérisée sont stockées et envoyées toutes les 20 ms. Ce stockage permet de traiter simultanément 7 communications différentes.

c. Avec le multiplexage, un émetteur peut traiter simultanément $500 \times 7 = 3500$ communications.

26 Un problème de résolution

1. a. Une photo argentique n'est pas numérique, car elle n'est pas codée par un tableau de nombres.

b. Le scanner est l'encodeur.

2. L'image est pixélisée, car la résolution choisie pour scanner n'est pas suffisante.

3. Chaque pixel de l'image est codé sur 3 octets, c'est-à-dire sur 24 bits. Chaque sous-pixel est codé sur 1 octet, ou 8 bits, et peut prendre 256 nuances différentes, soit dans le rouge, le vert ou le bleu.

4. a. La définition de l'image est de :

$$\frac{25 \times 10}{2,54} \times \frac{25 \times 10}{2,54} = 99 \times 99 = 9801 \text{ pixels.}$$

b. Chaque pixel est codé sur 3 octets.

Sa taille est donc $3 \times 9801 = 29403$ octets,

soit : $\frac{29403}{2^{10}} = 28,7 \text{ Kio.}$

c. Avec une résolution de 180 ppp, la taille serait de :

$$3 \times \frac{180 \times 10}{2,54} \times \frac{180 \times 10}{2,54} = 3 \times 709 \times 709 = 1\,508\,043 \text{ octets,}$$

soit : $\frac{1\,508\,043}{2^{20}} = 1,44 \text{ Mio.}$

27 Résolution of Digital Images

Traduction du texte :

« La résolution radiométrique se rapporte à la plus petite variation du niveau d'intensité qui peut être détectée par le système de détection. La résolution intrinsèque d'un système de détection dépend du rapport signal sur bruit du détecteur. Dans une image numérique, la résolution est limitée par le nombre de niveaux de quantification discrets utilisés pour numériser la valeur continue de l'intensité.

Les images suivantes illustrent les effets du nombre de niveaux de quantification sur l'image numérique. La première image est une image de SPOT quantifiée sur 8 bits (soit 256 niveaux) par pixel. Les autres images montrent les effets de dégradation de la résolution radiométrique en utilisant moins de niveaux de quantification.



Quantification sur 8 bits



Quantification sur 6 bits



Quantification sur 4 bits



Quantification sur 3 bits



Quantification sur 2 bits

Quantification sur 1 bit

La numérisation utilisant un petit nombre de niveaux de quantification n'affecte pas beaucoup la qualité visuelle de l'image. Même une quantification sur 4 bits semble acceptable pour les exemples ci-dessus. Toutefois, si l'image est soumise à l'analyse numérique, la précision de l'analyse sera compromise si peu de niveaux de quantification sont utilisés. »

1. En niveaux de gris, chaque pixel de l'image est codé par un même nombre.

On a $2^8 = 256$ niveaux de gris différents pour l'image quantifiée sur 8 bits.

Nombre de bits de quantification	Niveaux de gris différents
8 bits	$2^8 = 256$
6 bits	$2^6 = 64$
4 bits	$2^4 = 16$
3 bits	$2^3 = 8$
2 bits	$2^2 = 4$
1 bit	$2^1 = 2$

2. L'image reste d'une qualité acceptable jusqu'à 4 bits de quantification.

Avec un faible niveau de quantification, les détails de l'image ne seront plus visibles.

3. a. L'image est constituée de 160 colonnes de 160 lignes soit $160 \times 160 = 25\,600$ pixels.

b. La taille de l'image est définie par :

nombre d'octets par pixel $\times$ définition de l'image

Un codage sur 8 bits signifie qu'un octet code 1 pixel.

Un codage sur n bits signifie que $\frac{n}{8}$ octets codent 1 pixel.

Nombre de bits de quantification	Taille de l'image en octets	Taille de l'image en Kio
8 bits	$1 \times 160 \times 160 = 25,6 \times 10^3$ octets	25,0 Kio
6 bits	$\frac{6 \times 160 \times 160}{8} = 19,2 \times 10^3$ octets	18,8 Kio
4 bits	$\frac{4 \times 160 \times 160}{8} = 12,8 \times 10^3$ octets	12,5 Kio
3 bits	$\frac{3 \times 160 \times 160}{8} = 9,6 \times 10^3$ octets	9,4 Kio
2 bits	$\frac{160 \times 160}{4} = 6,4 \times 10^3$ octets	6,3 Kio
1 bit	$\frac{160 \times 160}{8} = 3,2 \times 10^3$ octets	3,1 Kio

28 La télévision numérique et Internet

1. L'image est codée en langage binaire.

2. Les valeurs qui caractérisent la définition des écrans représentent le nombre de colonnes et le nombre de lignes qui constituent l'image. Le produit du nombre de colonnes par le nombre de lignes est égal au nombre de pixels qui constituent l'image, c'est-à-dire sa définition.

3. L'écran qui exploitera au mieux la finesse des détails est celui qui possède la plus grande définition :

TVHD : $1\,366 \times 768 = 1\,049\,088$ pixels ;

TVHD 1080p : $1\,920 \times 1\,080 = 2\,073\,600$ pixels.

La TVHD 1080p possède une définition pratiquement deux fois plus grande.

4. a. Pour la TVHD, le côté d'un pixel est :

$$\frac{94}{1\,366} \text{ ou } \frac{53}{768} = 0,069 \text{ cm.}$$

Pour la TVHD 1080p, le côté d'un pixel est :

$$\frac{94}{1\,920} \text{ ou } \frac{53}{768} = 0,049 \text{ cm.}$$

La taille des pixels varie bien selon la définition des écrans comme l'indique le document.

b. Dans le cas de la TVHD, il faut se placer à une distance égale à trois fois la diagonale de l'écran, soit :

$$3 \times \sqrt{0,94^2 + 0,53^2} = 3,2 \text{ m.}$$

Dans le cas de la TVHD 1080p, il faut se placer à une distance égale à deux fois la diagonale de l'écran, soit :

$$2 \times \sqrt{0,94^2 + 0,53^2} = 2,2 \text{ m.}$$

Retour sur l'ouverture du chapitre

29 Des codages différents

1. L'appareil photo est un convertisseur analogique numérique.

2. Une image numérique est formée par un tableau de points ou pixels.

3. a. L'image est constituée de 3 110 colonnes de 1 944 pixels chacune.

b. Chaque pixel de l'image est codé sur 24 bits, soit 3 octets. La taille de cette image est donc de :

$$3 \times 3\,110 \times 1\,944 = 18\,137\,520 \text{ octets,}$$

$$\text{soit : } \frac{18\,137\,520}{2^{20}} = 17,3 \text{ Mio.}$$

4. a. Pour une image en niveaux de gris, chaque pixel est codé sur 8 bits, soit un octet. Un pixel a une taille de 1 octet.

b. Sa taille est donc de :

$$1 \times 3\,110 \times 1\,944 = 6\,045\,840 \text{ octets,}$$

$$\text{soit : } \frac{6\,045\,840}{2^{20}} = 5,77 \text{ Mio.}$$

Une image en niveaux de gris a l'avantage d'avoir une taille plus faible. On n'a alors aucun renseignement sur la couleur.

5. a. Chacun des tableaux de nombres comporte 9 codes RVB. Ils correspondent donc au codage de 9 pixels.

b. Dans le tableau (A), la composante rouge prédomine. Il s'agit donc d'une zone rouge de la photogra-

phie en couleur, le rouge de la combinaison du surfeur par exemple.

La zone de la photographie correspondant au tableau (B) comporte un codage identique pour les composantes RVB. C'est donc une zone de la photographie en noir et blanc. Les nombres ont des valeurs faibles, il s'agit par conséquent d'une zone sombre, une partie de la combinaison du surfeur par exemple.

Les codes du tableau (C) correspondent à une zone claire de la photo en noir et blanc, car les valeurs des codes sont élevées. Cela peut correspondre, par exemple, à l'écume de la vague.

Le tableau (D) a un codage dont les intensités du vert et du bleu prédominent, celle du rouge est moins importante. Cela correspond à une zone bleu-vert, l'eau par exemple.

Comprendre un énoncé

30 Appareil photo numérique

1. a. Une image numérique est constituée de pixels disposés en lignes et colonnes.

b. La « résolution » est un abus de langage, cette désignation est utilisée à la place de la « définition ».

c. Le capteur indique que l'image comporte 3072 colonnes de 2048 pixels chacune.

Ces valeurs représentent la définition de l'image, c'est-à-dire le nombre de pixels constituant chaque image.

2. a. L'image est codée en RVB 24bits, ce qui signifie qu'un pixel est codé par 3 octets de 8 bits chacun.

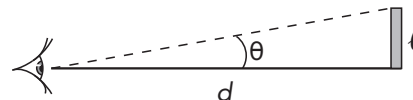
b. La taille de l'image est donc :

$$3 \times 3072 \times 2048 = 18874368 \text{ octets,}$$

$$\text{soit : } \frac{18874368}{2^{20}} = 18 \text{ Mio.}$$

$$3. 1 \text{ minute d'angle} = \frac{1}{60}^\circ$$

Soit ℓ la taille de l'objet que l'on peut observer à $d = 25 \text{ cm}$:



$$\tan \theta = \frac{\ell}{d}, \text{ soit :}$$

$$\ell = d \times \tan \theta = 25 \times 10^{-2} \times \tan\left(\frac{1}{60}\right) = 7,3 \times 10^{-5} \text{ m}$$

$$\ell = 73 \mu\text{m.}$$

4. a. La taille du pixel doit être inférieure à $73 \mu\text{m}$.

Dans un pouce, on aura :

$$\frac{2,54 \times 10^{-2}}{25 \times 10^{-2} \times \tan\left(\frac{1}{60}\right)} = 349 \text{ ppp au minimum.}$$

b. Taille maximale de l'impression :

$$\frac{3072}{349} = 8,8 \text{ pouces} = 22 \text{ cm ;}$$

$$\frac{2048}{349} = 5,9 \text{ pouces} = 15 \text{ cm.}$$

Les dimensions maximales d'une image située à 25 cm de l'œil avec une résolution de 349 ppp sont de $22 \text{ cm} \times 15 \text{ cm}$.

Transmission et stockage de l'information

Chapitre

21

Activités

1 Communiquer, une question de réseau... (p. 540-541)

1

Espace	Câbles électriques	Fibres optiques
Bluetooth, Wi-Fi 2,4 GHz Autoradio FM (87,5 MHz-108 MHz) GPS (1,2 GHz-1,5 GHz) ADSL (> 3 400 Hz) Téléphone mobile (900 MHz-1 800 MHz) Télécommande infrarouge <i>Les signaux sont des ondes électromagnétiques.</i>	Téléphone fixe (25 Hz-3 400 Hz) CPL (1,6 MHz-30 MHz) <i>Les signaux sont des signaux électriques, pas des ondes électromagnétiques.</i>	Télévision numérique (10^{14} Hz) <i>Les signaux sont des ondes électromagnétiques.</i>

2 Le débit numérique d'une fibre optique est supérieur à celui d'un câble électrique. L'atténuation est plus faible pour une fibre optique que pour un câble électrique. Pour ces deux raisons, on préfère des fibres optiques à des câbles pour les communications longues distances.

3 Dans une fibre optique multimodale à saut d'indice, la lumière se déplace en ligne droite dans le cœur et subit une réflexion totale sur l'interface entre le cœur et la gaine.

Dans une fibre optique multimodale à gradient d'indice, comme l'indice de réfraction diminue depuis le cœur vers la gaine, la lumière est constamment déviée par réfraction jusqu'à une réflexion totale, ce qui diminue la longueur de son trajet dans la fibre.

4 Avantages et inconvénients des trois types de transmission :

	Câble	Fibre	Propagation libre
Avantages	Plus facile à poser qu'une fibre optique. Moins cher que la fibre optique.	Peu d'atténuation. Débit numérique important.	Pas de fil de transmission. Récepteur mobile possible.
Inconvénients	Atténuation importante. Débit numérique faible.	Coût plus élevé que pour un câble. Plus difficile à installer qu'un câble.	Sensible aux champs électromagnétiques.

2 Transmettre des informations par ondes hertziennes (p. 542-543)

A Propagation des ondes hertziennes

1 L'objectif est de montrer, grâce à la lecture des amplitudes des signaux sur l'oscilloscope, que l'amplitude du signal reçu est plus faible que l'amplitude du signal émis.

2 et 3 L'objectif est de montrer que les fréquences des signaux émis et reçus sont égales.

4 Réaliser un tableau pour montrer que l'amplitude du signal reçu dépend de la fréquence du signal émis.

Pour une amplitude constante du signal émis, l'amplitude du signal reçu augmente lorsque la fréquence du signal émis augmente.

5 Les ondes électromagnétiques de hautes fréquences sont mieux transmises par voie hertzienne que les ondes électromagnétiques de basses fréquences.

B Transmission par ondes hertziennes

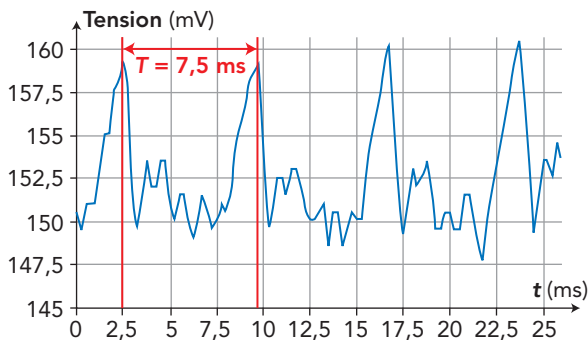
- 6** Les fréquences des ondes électromagnétiques reçues sont lues sur le récepteur radio.
- 7** Dans les deux cas, la fréquence affichée est égale à la fréquence du GBF.
- 8** La tension fournie par le GBF est modulée par la tension du générateur de mélodie, car l'enveloppe

supérieure du signal de sortie « suit » les variations du signal du générateur de mélodie.

- 9** D'après l'activité A, l'amplitude du signal reçu est d'autant plus grande que la fréquence du signal émis est élevée. Pour limiter l'atténuation, il est donc préférable d'émettre avec de hautes fréquences.

3 Transmettre des informations par fibre optique (p. 544)

- 1 a.** On observe un point lumineux à l'extrémité de la fibre lorsqu'elle est reliée à la source lumineuse.
- b.** On n'observe pas de lumière lorsqu'elle est reliée à l'émetteur.
- 2** La longueur d'onde de la radiation émise par l'émetteur est au-delà de 800 nm ; elle se situe au-delà du rayonnement visible, dans les infrarouges.
- 3** Une acquisition informatisée a permis d'obtenir le document ci-dessous.



On obtient $T = 7,5 \text{ ms}$, soit $f_{\text{signal}} = \frac{1}{T} = 1,3 \times 10^2 \text{ Hz}$.

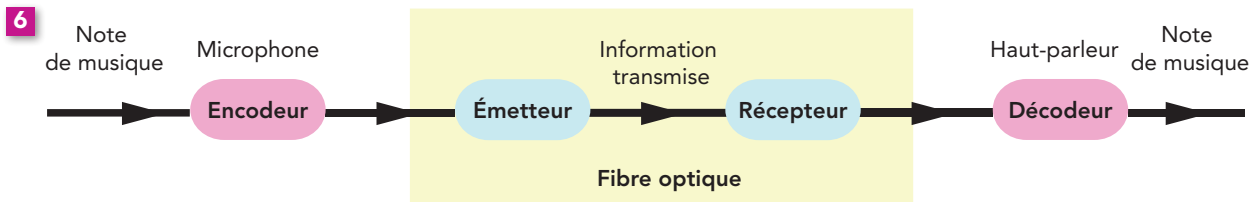
- 4** Les fréquences sonores sont comprises entre 20 Hz et 20 000 Hz. Un signal sonore peut donc avoir une fréquence égale à 130 Hz.

- 5** D'après le document 9 (p. 544 du manuel), l'émetteur fournit une radiation de longueur d'onde dans le vide $\lambda = 850 \text{ nm}$, soit de fréquence :

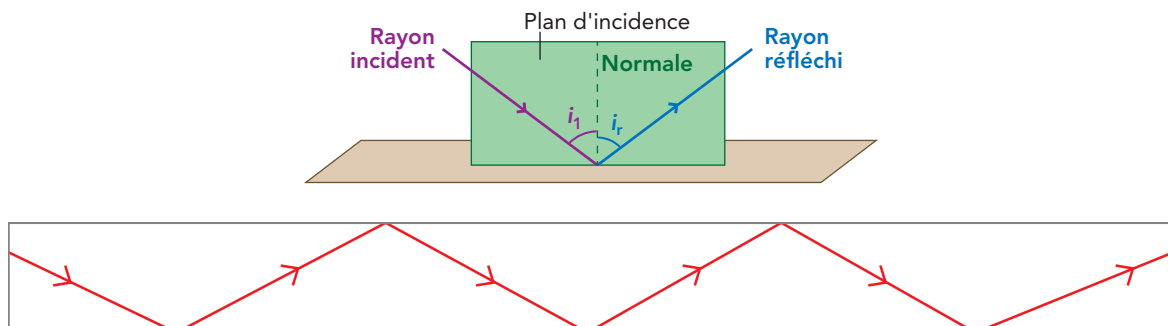
$$f_{\text{émetteur}} = \frac{c}{\lambda}$$

$$f_{\text{émetteur}} = \frac{3,00 \times 10^8}{8,50 \times 10^{-7}} = 3,5 \times 10^{14} \text{ Hz}$$

La fréquence d'un signal étant indépendante du milieu de propagation, elle reste inchangée dans la fibre.



- 7** Le rayon incident et le rayon réfléchi appartiennent au plan d'incidence. Les directions des rayons sont telles que $i_r = i_i$.



4 La lecture d'un disque optique (p. 545)

1 Conditions d'interférences destructives :

$$\delta = (2k + 1) \cdot \frac{\lambda}{2} \quad \text{avec } \delta, \text{ la différence de marche.}$$

La plus petite valeur possible pour k est $k = 0$.

$$\text{On a alors } \delta = \frac{\lambda}{2}.$$

2 $\lambda_{\text{vide}} = \frac{c}{\nu}$ avec c , la célérité de la lumière dans le vide et ν , la fréquence de la radiation.

De même $\lambda_{\text{polycarbonate}} = \frac{v}{\nu}$ avec v , la célérité de la lumière dans le polycarbonate.

L'indice de réfraction du polycarbonate pour la radiation considérée vaut $n = \frac{c}{v}$.

$$\lambda_{\text{polycarbonate}} = \frac{v}{c} \cdot \frac{c}{\nu} = \frac{\lambda_{\text{vide}}}{n} = \frac{780}{1,55} = 503 \text{ nm.}$$

$$\frac{\lambda_{\text{polycarbonate}}}{4} = 126 \text{ nm} = 0,126 \mu\text{m.}$$

La profondeur du creux égale à $0,125 \mu\text{m}$ est compatible avec la valeur calculée égale à $0,126 \mu\text{m}$.

4 Un disque optique est lu par réflexion à sa surface de la lumière émise par un laser.

La lecture utilise les interférences pour reconnaître les plats et les creux du disque optique.

5 Stockage optique (p. 546)

1 Calcul du diamètre d par la relation $d = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{\text{NA}}$.

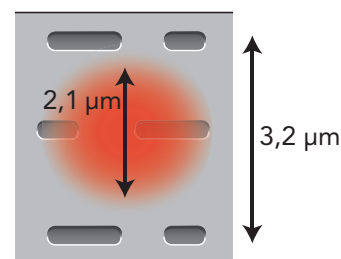
Format	CD	DVD	BD
Longueur d'onde (nm)	780	650	405
Ouverture numérique, NA	0,45	0,60	0,85
d (μm)	2,1	1,3	0,58

2

Écartement des lignes (μm)	1,6	0,74	0,32
Écart entre trois lignes (μm)	3,2	1,5	0,64
d (μm)	2,1	1,3	0,58

Si le faisceau est centré sur une ligne, il n'éclaire pas les lignes les plus proches.

Un exemple sur le CD montrant que le faisceau n'éclaire qu'une ligne à la fois est présenté sur le schéma ci-contre.



3 Utiliser des radiations de longueurs d'onde plus courtes permet de diminuer le diamètre du faisceau, de resserrer les lignes du disque optique et donc de pouvoir augmenter la longueur de la spirale.

Exercices (p. 551-559)

QCM

- 1 1. C ; 2. C ; 3. A ; 4. A ; 2 1. A, B et C ; 2. B ; 3 1. A et C ; 2. A et C ; 3. A.

Application immédiate

4 Évaluer l'atténuation du signal dans une fibre optique

$$1. \left[\frac{\mathcal{P}_e}{\mathcal{P}_s} \right] = 10^{\frac{\alpha L}{10}} = 10^{\frac{0,5 \times 100}{10}} = 1 \times 10^5.$$

2. L'absorption est maximale pour des radiations de longueurs d'ondes proches de 730 nm .

Pour commencer

5 Identifier des types de propagation

1.

Télégraphe filaire	Câble électrique	Signal électrique
Radio FM	Air	Ondes électromagnétiques hertziennes
Télévision dite « par câble »	Fibre optique	Ondes électromagnétiques
Interphone de surveillance d'un bébé	Air	Ondes hertziennes

2.

Propagation libre	Radio, interphone
Propagation guidée	Télévision par câble, télégraphe filaire

6 Connaître la propagation libre

1. Radio, téléphone mobile et ordinateur fonctionnant en Wi-Fi reçoivent l'information par propagation libre.
2. Ce mode de propagation ne nécessite aucun support de transmission.

7 Connaître la propagation guidée par câble

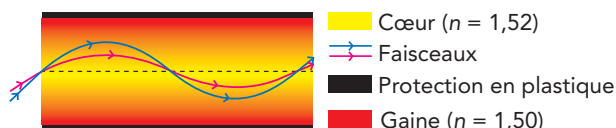
1. La télévision par CPL (courant porteur en ligne), l'Internet, le téléphone fixe reçoivent l'information par câble électrique.
2. Ce mode de propagation nécessite un câblage préalable. Les signaux s'atténuent rapidement.

8 Décrire une fibre optique

1. La ligne brisée bleue représente le trajet d'un rayon lumineux.
2. Ce phénomène physique est la réflexion totale.
3. L'indice de réfraction du cœur doit être supérieur à celui de la gaine pour qu'il puisse y avoir réflexion totale.

9 Décrire une fibre multimodale à gradient d'indice

Schématisation :



10 Exploiter un coefficient d'atténuation

Puissance de sortie du signal :

$$\alpha = \frac{10}{L} \cdot \log\left(\frac{P_e}{P_s}\right)$$

$$\text{Donc } \frac{P_e}{P_s} = 10^{\frac{\alpha L}{10}}$$

$$\text{d'où : } P_s = \frac{P_e}{10^{\frac{\alpha L}{10}}} = \frac{5,0}{10^{\frac{0,20 \times 1,0}{10}}} = 4,8 \text{ mW.}$$

11 Évaluer l'affaiblissement d'un signal

Rapport des puissances d'entrée et de sortie :

$$\alpha = \frac{10}{L} \cdot \log\left(\frac{P_e}{P_s}\right) \quad \text{donc } \frac{P_e}{P_s} = 10^{\frac{\alpha L}{10}}$$

$$\begin{aligned} \frac{P_e}{P_s} &= 10^{\frac{2 \times 10^{-4} \times 32 \times 10^3}{10}} \\ &= 10^{64} \times 10^{-2} = 10^{0,64} = 4,4. \end{aligned}$$

12 Calculer un coefficient d'atténuation linéique

$\frac{P_e}{P_s} = 100$ s'il reste 1,00 % de la puissance d'entrée.

Le coefficient d'atténuation linéique est :

$$\alpha = \frac{10}{L} \cdot \log\left(\frac{P_e}{P_s}\right)$$

$$\alpha = \frac{10}{100} \cdot \log(10^2) = 0,2 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}.$$

13 Calculer un débit binaire

1. Le nombre binaire codé s'écrit 0101101001
2. Le nombre comporte 10 bits, car il s'écrit avec une série de 10 chiffres (0 ou 1)
Le débit D est donné par la relation $D = \frac{n}{\Delta t}$, d'où :
$$\Delta t = \frac{n}{D} = \frac{10}{2^{20}} = 9,5 \times 10^{-6} \text{ s} = 9,5 \mu\text{s}.$$

14 Calculer le débit binaire d'une vidéo

1. Cette image comporte $600 \times 450 = 270\,000$ pixels.
2. a. Un pixel est codé par 5 bits ($2^5 = 32$).
Une image est codée par :
$$270\,000 \times 5 = 1\,350\,000 \text{ bits.}$$

b. 30 images sont transmises par seconde, donc le nombre de bits transmis par seconde est :
$$n = 1\,350\,000 \times 30 = 4,05 \times 10^7.$$

Le débit binaire est égal à :
$$D = \frac{n}{\Delta t} = \frac{4,05 \times 10^7}{1} = 4,05 \times 10^7 \text{ bit} \cdot \text{s}^{-1}$$

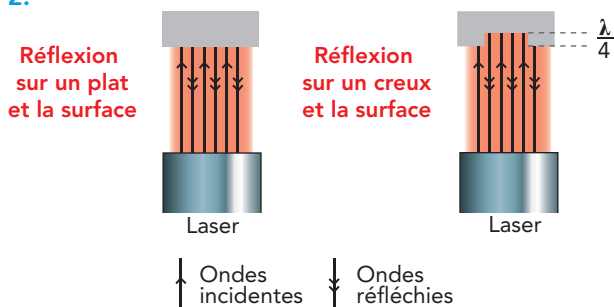
$$D = 40,5 \text{ Mbit} \cdot \text{s}^{-1}$$

soit $D = \frac{4,05 \times 10^7}{2^{20}} = 38,6 \text{ Mibit} \cdot \text{s}^{-1}.$

15 Connaître le principe de la lecture des disques gravés industriellement

1. Le phénomène mis en jeu lors de la lecture de disques gravés industriellement est le phénomène d'interférences lumineuses.

2.



16 Connaître une conséquence de la diffraction

1. Le phénomène de diffraction d'un faisceau laser provoque l'étalement du faisceau.
2. Pour un disque optique donné, la capacité de stockage dépend du nombre de lignes.
Cette capacité est d'autant plus grande que l'écart entre deux lignes consécutives est faible, mais la diffraction du faisceau laser impose un écart minimum, afin qu'il ne chevauche pas plusieurs lignes. La diffraction limite donc les capacités de stockage.

17 Connaître les caractéristiques du DVD et du BD

Du DVD au BD, la longueur d'onde de la radiation laser diminue. Le diamètre du faisceau laser sur la surface du disque est donné par la relation :

$$d = 1,22 \cdot \frac{\lambda}{NA}$$

le diamètre du faisceau laser diminue donc du DVD au BD.

On peut resserrer les lignes et, de ce fait, augmenter la longueur de la piste du disque optique. Donc la capacité de stockage augmente.

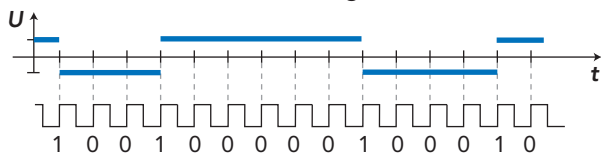
Pour s'entraîner

18 Connaître le principe de la lecture des disques réinscriptibles

1. Les données ne sont pas inscrites de façon définitive sur un disque réinscriptible. Ces disques sont donc réutilisables.
2. L'écriture consiste à « brûler » pour rendre opaques certaines zones du disque à coder.
3. La lecture d'un CD réinscriptible repose sur l'absorption (zones brûlées) et la réflexion (zones non brûlées) de la lumière du laser.

19 Décodage d'un fragment binaire

Il faut repérer les zones de changement de tension lors des fronts montants de l'horloge.



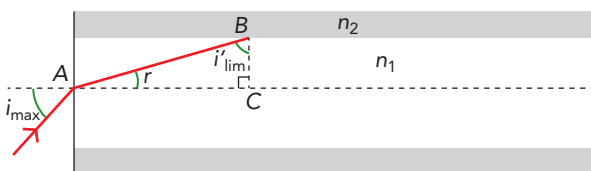
Le nombre s'écrit 100100000100010.

20 À chacun son rythme

1. Avec les notations de l'énoncé, la loi de Snell-Descartes s'exprime par :

$$n \cdot \sin(i) = n_1 \cdot \sin(r)$$

2. a. Marche du rayon réfracté :



- b. Les angles de mesures i' et r sont complémentaires dans le triangle ABC rectangle en C donc :

$$i' + r = \frac{\pi}{2}$$

3. Lorsque la mesure de l'angle de réfraction est égale à 90° , l'angle d'incidence est l'angle d'incidence limite, de mesure i'_{lim} .

La loi de Snell-Descartes relative à la réfraction s'écrit alors :

$$n_1 \cdot \sin(i'_{\text{lim}}) = n_2$$

On obtient $i'_{\text{lim}} = \sin^{-1}\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = 83,4^\circ$.

La mesure de l'angle d'incidence limite est égale à $83,4^\circ$.

4. Pour avoir une réflexion totale, il faut que :

$$i' \geq i'_{\text{lim}}, \text{ avec } i'_{\text{lim}} = 83,4^\circ$$

soit :

$$r \leq 90 - i'_{\text{lim}}$$

donc :

$$r \leq 6,6^\circ$$

Comme $n_1 \cdot \sin(i) = n_1 \cdot \sin(r)$, on a :

$$i = \sin^{-1}\left(\frac{n_1}{n} \sin(r)\right)$$

$$i \leq \sin^{-1}\left(\frac{n_1}{n} \sin(90 - i'_{\text{lim}})\right)$$

$$i \leq \sin^{-1}\left(\frac{1,50}{1,00} \sin(6,6^\circ)\right)$$

$$i \leq 9,9^\circ$$

Le rayon lumineux se propage dans la fibre si la mesure de l'angle i est comprise entre 0° et $9,9^\circ$.

21 Principe de la lecture optique

1. a. La différence de marche entre les faisceaux renvoyés par un creux et la surface du disque est de $2 \times \frac{\lambda}{4}$, soit $\frac{\lambda}{2}$.

- b. Si la différence de marche δ s'exprime par $\delta = k \cdot \lambda$, avec $k \in \mathbb{Z}$, les interférences sont constructives.

Si elle s'exprime par $\delta = (2k + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}$, les interférences sont destructives.

Dans le cas présent, $\delta = \frac{\lambda}{2}$, est de la forme :

$$\delta = (2k + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}, \text{ avec } k = 0.$$

Les interférences entre les deux faisceaux sont donc destructives.

2. L'intensité lumineuse reçue par le lecteur optique augmente quand le faisceau passe d'un creux à un plat.

22 Débit binaire d'un lecteur optique

1. 1 octet étant égal à 8 bits, le débit D est égal à :

$$D = 1,38 \times 16 \times 8 = 177 \text{ Mibit} \cdot \text{s}^{-1}$$

2. Le nombre de bits d'un DVD contenant 4,4 Gio est égal à $n = 4,4 \times 8 = 35,2 \text{ Gibit}$:

$$\Delta t = \frac{n}{D} = \frac{35,2 \times 2^{30}}{177 \times 2^{20}} = 204 \text{ s.}$$

On peut également calculer cette durée en utilisant le transfert de données exprimé en $\text{Mio} \cdot \text{s}^{-1}$:

$$\Delta t = \frac{4,4 \times 2^{10}}{1,38 \times 16} = 204 \text{ s.}$$

3. $n' = \Delta t \cdot D = 204 \times 16 \times 176$

$$n' = 5,74 \times 10^5 \text{ Kio.}$$

Pour obtenir la valeur en Mio, il faut diviser la valeur en Kio par 2^{10} .

Pendant 204 s, on transfère depuis un CD :

$$\frac{5,74 \times 10^5}{2^{10}} = 561 \text{ Mio.}$$

23 Les CD, DVD et BD au banc d'essais

1. Capacité de stockage du CD : 0,75 Gio.

Capacité de stockage du DVD : 4,4 Gio.

Capacité de stockage du BD : 23 Gio.

2. La distance séparant deux lignes consécutives diminue depuis le CD jusqu'au BD.

3. Le diamètre du faisceau laser d'un CD est plus grand que celui du faisceau laser d'un DVD, qui lui-même est plus grand que celui du faisceau laser d'un BD.

4. a. Le phénomène de diffraction empêche la réduction d'un faisceau laser. Lorsque l'ouverture de l'émetteur laser se rapproche de la longueur d'onde de la radiation, la tache centrale s'élargit.

b. Le fait de diminuer la longueur d'onde du laser de lecture permet de réduire le diamètre du faisceau sans observer de diffraction.

5. a. $\delta = (2k + 1) \cdot \frac{\lambda}{2}$, avec δ , la différence de marche.

b. La différence de marche δ est égale à :

$$\delta = 2 \times \frac{\lambda}{4} = \frac{\lambda}{2}$$

Pour obtenir des interférences destructives, la profondeur minimale des creux doit être égale à $\frac{\lambda}{4}$.

6. a. $\lambda_{\text{vide}} = \frac{c}{\nu}$, avec c , célérité de la lumière dans le vide et ν , la fréquence de la radiation.

De même, $\lambda_{\text{polycarbonate}} = \frac{v}{\nu}$ avec v , la célérité de la lumière dans le polycarbonate.

L'indice de réfraction du polycarbonate pour la radiation considérée vaut $n = \frac{c}{v}$.

$$\lambda_{\text{polycarbonate}} = \frac{v}{c} \cdot \frac{c}{\nu} = \frac{\lambda_{\text{vide}}}{n} = \frac{780}{1,55} = 503 \text{ nm}$$

$$\frac{\lambda_{\text{polycarbonate}}}{4} = 126 \text{ nm} = 0,126 \text{ } \mu\text{m}.$$

La profondeur du creux égale à $0,13 \text{ } \mu\text{m}$ est compatible avec la valeur calculée égale à $0,126 \text{ } \mu\text{m}$.

b. Les profondeurs des creux d'un CD et d'un DVD ne peuvent être les mêmes, car elles sont égales au quart de la longueur d'onde de la radiation utilisée. La profondeur d'un creux de DVD est donc plus faible que celle d'un creux de CD.

24 Films sur disque Blu-ray

Durée de film stocké :

$$46 \text{ Gio} = 8 \times 46 \text{ Gibit}$$

$$\Delta t = \frac{n}{D} = \frac{8 \times 46}{0,023} = 1,6 \times 10^4 \text{ s, soit } 4 \text{ h } 26 \text{ min } 40 \text{ s}.$$

25 CD audio

1. La vitesse de rotation n'est pas la même entre le centre et le bord du disque compact, car la vitesse linéaire doit rester constante. Or, si la vitesse de rotation restait constante, les données seraient lues beaucoup plus rapidement sur les lignes les plus éloignées du centre du disque.

2. • Cas de la piste près du bord intérieur du disque optique :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= 500 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{500}{60} \text{ tours} \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{Vitesse} &= 8,33 \text{ tours} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

Cela correspond à une vitesse linéaire $v = 1,22 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Donc 8,33 tours correspondent à 1,22 m de périmètre. Un tour correspond à une longueur de piste égale à :

$$\frac{1,22}{8,33} = 0,146 \text{ m}.$$

La relation entre le rayon R_1 et le périmètre p d'un cercle est : $p = 2\pi \cdot R_1$, donc :

$$R_1 = \frac{0,146}{2\pi} = 2,33 \times 10^{-2} \text{ m} = 2,33 \text{ cm}.$$

• Cas de la piste près du bord extérieur du CD :

$$\begin{aligned} \text{Vitesse} &= 200 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1} = \frac{200}{60} \text{ tours} \cdot \text{s}^{-1} \\ \text{Vitesse} &= 3,33 \text{ tours} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

soit un tour pour un périmètre de $\frac{1,22}{3,33} = 0,366 \text{ m}$, donc :

$$R_2 = \frac{0,366}{2\pi} = 5,83 \times 10^{-2} \text{ m} = 5,83 \text{ cm}.$$

3. Le nombre N de lignes est le rapport entre l'écart des rayons ($R_2 - R_1$) et la distance entre deux lignes consécutives :

$$N = \frac{5,83 - 2,33}{1,6 \times 10^{-4}} = 2,2 \times 10^4 \text{ lignes}.$$

4. La vitesse linéaire étant $v = 1,22 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ et la durée de lecture $\Delta t = 74 \text{ min}$, la longueur ℓ de la piste est égale à :

$$\ell = v \cdot \Delta t = 1,22 \times 74 \times 60 = 5,4 \times 10^3 \text{ m}.$$

26 Stockage sur un DVD

1. La surface S correspond à l'aire comprise entre les rayons R_1 et R_2 du disque, d'où :

$$\begin{aligned} S &= \pi \cdot (R_2^2 - R_1^2) = \pi \cdot ((5,9 \times 10^{-2})^2 - (2,25 \times 10^{-2})^2) \\ S &= 9,35 \times 10^{-3} \text{ m}^2; \end{aligned}$$

$$U(S) = 2\pi \sqrt{(R_1 \times U(R_1))^2 + (R_2 \times U(R_2))^2}$$

$$U(S) = 2,0 \times 10^{-4} \text{ m}^2.$$

$$2. \text{ a. } L = \frac{S}{a} = \frac{9,35 \times 10^{-3}}{0,74 \times 10^{-6}} = 1,26 \times 10^4 \text{ m}$$

$$\text{ b. } U(L) = L \cdot \sqrt{\left(\frac{U(S)}{S}\right)^2 + \left(\frac{U(a)}{a}\right)^2} = 8,9 \times 10^2 \text{ m}$$

3. La longueur de piste utilisée pour le codage d'un bit est égale à :

$$\frac{L}{N} = \frac{1,26 \times 10^4}{4,38 \times 2^{30} \times 8} = 3,35 \times 10^{-7} \text{ m} = 0,335 \text{ } \mu\text{m}.$$

27 What are QR Codes ?

Traduction du texte :

« Le QR Code (*Quick Response*) est le plus populaire des code-barres en deux dimensions. De forme carrée, il est constitué de pixels noirs sur un fond blanc. Les QR Codes peuvent stocker jusqu'à 7089 caractères numériques, 4296 caractères alphanumériques, 2953 octets.

Un QR Code peut contenir : un texte court contenant des caractères numériques ou alphanumériques (numéro de téléphone, carte de visite), un lien vers une URL. Un QR Code appliqué sur un emballage permet de créer immédiatement un lien entre le produit et un site via le téléphone mobile (voir schéma).

Le codage du QR Code nécessite un programme de transformation des caractères alphanumériques en pixels répondant à la norme définie par l'inventeur *Denso Wave Incorporated*. »

1. Le code-barres est à une dimension et le QR Code est à deux dimensions. Ce dernier permet donc de stocker plus d'informations.

2. Les informations codées sont des textes courts, des liens vers des sites web ou des cartes de visites.

3. a. L'information est transmise sous forme d'ondes électromagnétiques.

b. Il s'agit d'une propagation libre.

4. Nombre de pixels de l'image :
 400×400 .

Nombre de bits permettant de coder l'image :
 $400 \times 400 \times 2$.

Nombre d'octets permettant de coder l'image :
 $\frac{400 \times 400 \times 2}{8} = 40000 \text{ octets}.$

Pour écrire la taille en Kio, il faut diviser le nombre d'octets par 2^{10} , donc :

$$\frac{40\,000}{2^{10}} \approx 39 \text{ Kio.}$$

5. Le texte en anglais comprend 500 caractères environ et peut donc être codé sur un QR Code (max 4296).

6. Pour créer un QR Code, il faut un logiciel de codage au standard de *Denso Wave Incorporated*. Pour le décoder, il faut un logiciel de décodage au même standard.

Pour aller plus loin

28 Chemin optique dans une fibre optique multimodale

1. La dispersion modale est la différence de durées de parcours dans une fibre optique par des signaux envoyés simultanément.

2. Dans le cas de la fibre à saut d'indice, l'indice de réfraction du cœur est constant.

Par conséquent, la célérité de la radiation y est constante.

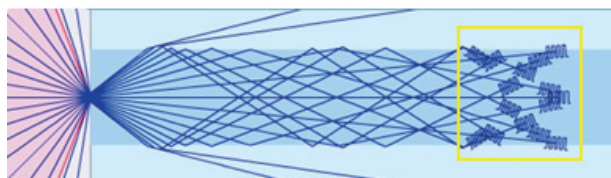
La durée des trajets est donc $t = \frac{d}{v}$.

Les durées de propagation sont proportionnelles aux distances parcourues.

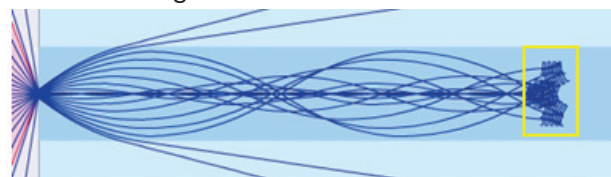
Dans le cas de la fibre à gradient d'indice, l'indice diminue à mesure que l'on s'éloigne de l'axe.

Comme $n = \frac{c}{v}$, c étant une constante si n diminue, alors v augmente. Comme ce sont les rayons d'incidence la plus grande qui s'éloignent le plus de l'axe, ils ont donc le trajet le plus long. Ce sont eux qui se propagent aussi le plus rapidement.

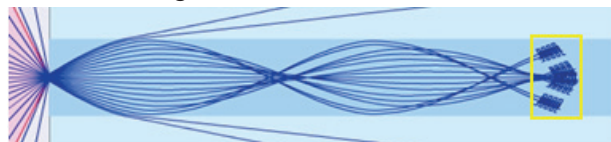
3. Pour la fibre à saut d'indice :



Pour la fibre à gradient constant :



Pour la fibre à gradient linéaire :



Remarque : la dispersion de l'information est repérée par les rectangles jaunes.

La fibre à gradient linéaire est une fibre à gradient d'indice : un trajet plus long est parcouru plus rapidement, et cela permet de réduire la dispersion modale. C'est la fibre à gradient linéaire qui provoque la dispersion modale la plus faible.

29 Ouverture numérique d'une fibre optique

1. a. Au point I , il y a une réfraction entre l'air et le cœur ; la loi de Snell-Descartes sur la réfraction s'écrit :

$$n_{\text{air}} \cdot \sin i_{\text{max}} = n_c \cdot \sin r$$

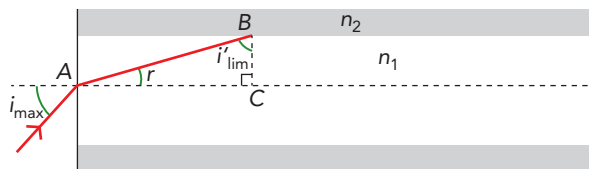
Or :

$$n_{\text{air}} = 1,00$$

donc :

$$\sin i_{\text{max}} = n_c \cdot \sin r \text{ (relation 1)}$$

b.



2. a. Voir schéma ci-dessus.

b. L'angle de réfraction vaut 90° pour un angle d'incidence i'_{lim} .

c. D'après la réponse 2b :

$$n_c \cdot \sin i'_{\text{lim}} = n_g \cdot \sin 90^\circ = n_g$$

donc : $\sin i'_{\text{lim}} = \frac{n_g}{n_c}$ (relation 2).

3. La relation entre les angles du triangle ABC, rectangle en C, induit :

$$i'_{\text{lim}} + r + 90^\circ = 180^\circ,$$

d'où :

$$r = i'_{\text{lim}} - 90^\circ$$

soit :

$$\sin r = \cos i'_{\text{lim}} \text{ (relation 3).}$$

4. On combine les relations 1, 2 et 3.

$$\sin i_{\text{max}} = n_c \cdot \sin r; \sin i'_{\text{lim}} = \frac{n_g}{n_c}; \sin r = \cos i'_{\text{lim}}$$

$$\sin^2 r = \cos^2 i'_{\text{lim}} = 1 - \sin^2 i'_{\text{lim}} = 1 - \frac{n_g^2}{n_c^2}$$

$$\sin^2 i_{\text{max}} = n_c^2 \cdot \sin^2 r = n_c^2 \cdot \left(1 - \frac{n_g^2}{n_c^2}\right)$$

$$\text{d'où } \sin i_{\text{max}} = \pm \sqrt{n_c^2 - n_g^2}$$

5. Pour obtenir une grande ouverture optique, il faut que les indices soient les plus différents possibles.

Retour sur l'ouverture du chapitre

30 Utiliser le réseau téléphonique pour surfer sur Internet

1. Le signal téléphonique est transmis sous la forme d'un signal électrique dans le câble de cuivre.

2. L'atténuation du signal est due à l'effet Joule et à un effet de peau pour les signaux de hautes fréquences. Le signal doit être amplifié tous les 20 km pour un conducteur de cuivre usuel et tous les 1,6 km pour les câbles coaxiaux.

3. L'atténuation dépend de la fréquence du signal. Elle est particulièrement importante pour les hautes fréquences du xDSL. Les habitations proches ont une bonne réception, alors que les habitations éloignées ne peuvent plus décoder le signal.

4. Le signal électrique est transmis sous forme d'ondes électromagnétiques dans les fibres optiques. Il s'agit d'une propagation guidée.

5. Les causes d'atténuation dans une fibre optique peuvent être la diffusion Rayleigh, l'absorption par la fibre, les connexions par connecteur ou par épissure. Le signal peut parcourir jusqu'à 100 km sans être amplifié.

6. On peut évaluer le coefficient d'atténuation pour une longueur de 100 km de fibre.

$$\alpha = \frac{10}{L} \cdot \log\left(\frac{\mathcal{P}_e}{\mathcal{P}_s}\right)$$

donc :

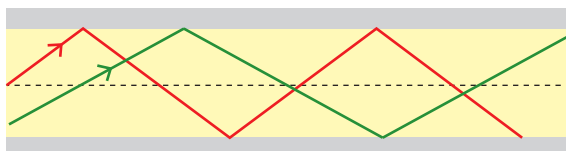
$$\alpha = \frac{10}{100 \times 10^3} \times \log(100)$$

$$\alpha = 2,00 \times 10^{-4} \text{ dB} \cdot \text{m}^{-1}.$$

Comprendre un énoncé

31 Chemins optiques de signaux dans une fibre

1. Schéma d'une fibre à saut d'indice :



2. a. L'incidence limite est atteinte entre le cœur et la gaine lorsque l'angle de réfraction est égal à 90° , soit d'après les lois de Snell-Descartes :

$$n_c \cdot \sin i_{\text{lim}} = n_g \cdot \sin 90^\circ = n_g$$

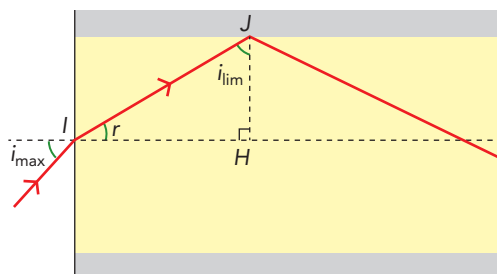
donc :

$$i_{\text{lim}} = \sin^{-1}\left(\frac{n_g}{n_c}\right)$$

On obtient :

$$i_{\text{lim}} = 83,2^\circ.$$

b.



Les angles i_{lim} et r sont complémentaires dans le triangle IJH , rectangle en H .

$$i_{\text{lim}} + r = 90^\circ, \text{ donc } \sin r = \cos i_{\text{lim}}$$

Lors de la réfraction entre l'air et le cœur de la fibre, la loi de Snell-Descartes sur la réfraction donne :

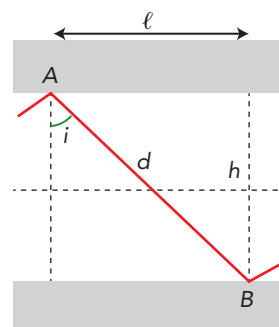
$$n_{\text{air}} \cdot \sin i_{\text{max}} = n_c \cdot \sin r = n_c \cdot \cos i_{\text{lim}}$$

donc :

$$i_{\text{max}} = \sin^{-1}\left(\frac{n_c}{n_{\text{air}}} \cdot \cos i_{\text{lim}}\right)$$

$$i_{\text{max}} = 9,75^\circ$$

3.



$$\sin i = \frac{\ell}{d}, \text{ donc } d = \frac{\ell}{\sin i}.$$

4. On calcule la longueur de la fibre parcourue entre deux réflexions totales lorsque $i = i_{\text{lim}}$.

$$\tan i_{\text{lim}} = \frac{\ell}{h}$$

donc

$$\ell = h \cdot \tan i_{\text{lim}}$$

$$\ell = 200 \times 10^{-6} \times \tan(83,2^\circ) = 1,68 \times 10^{-3} \text{ m}.$$

n est le nombre de réflexions, donc :

$$n = \frac{L}{\ell} = \frac{100\,000}{1,68 \times 10^{-3}} \approx 60 \times 10^6 = 60 \text{ millions environ.}$$

5. Entre deux réflexions consécutives, le chemin parcouru par la lumière est :

$$d = \frac{\ell}{\sin i_{\text{max}}} = 1,69 \times 10^{-3} \text{ m}.$$

Il y a environ 60 millions de réflexions, donc la distance D parcourue par la lumière dans la fibre est égale à :

$$D = 6 \times 10^7 \times 1,69 \times 10^{-3} = 1,01 \times 10^5 \text{ m} = 101 \text{ km}.$$

Soit t_1 la durée du trajet. Si le rayon est normal :

$$t_1 = \frac{L}{v}$$

Soit t_2 la durée du trajet. Si le rayon se propage par réflexions totales :

$$t_2 = \frac{D}{v}$$

Le décalage vaut :

$$\Delta t = t_2 - t_1 = \frac{D}{v} - \frac{L}{v} = 6,74 \times 10^{-6} \text{ s}$$

$$\Delta t = 6,74 \mu\text{s}.$$

Activités

1 Regards sur la science (p. 562-563)

Idées-clés

► La science est la cible de critiques et elle est tenue pour responsable des dérives du monde actuel. Pourtant, on lui doit notre confort. En fait, l'homme est passé d'un petit nombre de dangers extérieurs (prédateurs, maladies, famines, etc.) à d'innombrables craintes dont il est lui-même responsable à travers le progrès scientifique (pollutions, accidents, maladies professionnelles, etc.). Le grand public confond les applications et la science, associe (et même assimile) la science et la technologie, de sorte qu'il reporte sur la science les critiques qu'il émet sur les applications (dangers). Les citoyens jugent les produits de la science et pas la science en tant que produit de pensée. Or, en confondant les deux, la société ne s'intéresse plus qu'aux sciences appliquées.

► Le progrès et les innovations ne sont pas un soulagement, car la science n'a pas éradiqué le malheur. On pourrait rêver d'un retour à la nature, mais à la condition de pouvoir emporter tous les gadgets technologiques!

► La science est devenue très compliquée et, donc, sujette à controverses (accentuées par la quête du sensationnalisme des médias) et cela induit des effets :
– la science est victime de l'ignorance et du désintérêt (la très grande majorité des citoyens ignore comment

fonctionne un ordinateur, mais le manipule aussi bien qu'un ingénieur), de sorte qu'on est passé d'une société de la connaissance à une société de l'usage des technologies ;

– la science rémunère mal par rapport à l'investissement attendu ;

– un nombre croissant de personnes se trouve aujourd'hui aux prises avec la tentation de l'irrationnel et se tourne vers d'autres sources que les sciences.

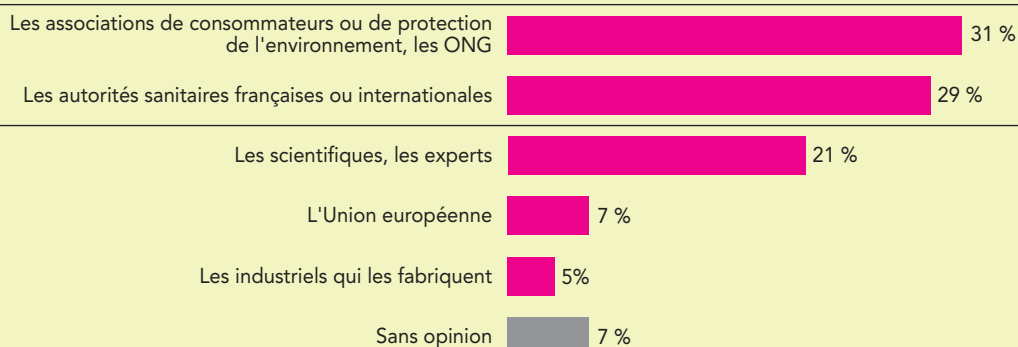
► La question à se poser est la suivante : est-il concevable que la physique ou la chimie ne se développe qu'en fonction des intérêts ? S'il semble raisonnable de penser que des intérêts militaires ont contribué à l'essor de la physique nucléaire, pour autant, l'idée qu'ils en déterminent le contenu n'est pas défendable. On peut prendre le cas d'Albert FERT, prix Nobel de physique en 2007, qui a découvert la magnétorésistance géante. Ses recherches fondamentales ont permis de développer un nouveau champ de recherches en nanotechnologie et ainsi de proposer un nouveau type de tête de lecture dans les disques durs d'ordinateurs : c'est donc bien la recherche fondamentale qui a permis le développement de recherches appliquées dans ce cas.

Complément

La société civile (et ses représentants) bénéficie en premier de la confiance des Français

Selon vous, lequel de ces acteurs devrait décider de la mise en circulation de biens de consommation courante en fonction des risques de santé et de sécurité qu'ils peuvent représenter ?

Base : ensemble de l'échantillon



Source : TNS Sofres, 2011.

2 Faut-il interdire le bisphénol A ? (p. 564-565)

Idées-clés

Les intérêts politiques, industriels, scientifiques et publics sont différents, parfois complémentaires, souvent divergents.

- ▶ En termes scientifiques et économiques, les industriels estiment que le remplacement n'est pas envisageable pour le moment, car les substituts ne sont pas connus et les recherches pourraient être coûteuses.
- ▶ Certains scientifiques pensent que le bisphénol A est dangereux pour la santé, d'autres non. Ils prônent le principe de précaution.
- ▶ Le public, informé par les médias en quête très souvent de sensationnalisme (voir Activité 1), en affirmant que le bisphénol A est dangereux, veut être protégé et se tourne vers les politiques.
- ▶ Les politiques appliquent le principe de précaution pour répondre aux craintes du public.

L'activité 2 a été construite autour d'une controverse scientifique, afin de familiariser les élèves à la prise d'informations et pour développer leur esprit critique. De nombreuses controverses peuvent être travaillées sur le même mode que celui retenu dans le chapitre, à savoir un corpus documentaire proposant plusieurs points de vue.

Quelques pistes de réflexion :

- Sensibilité électromagnétique de certaines personnes.
- Faut-il avoir peur du nucléaire ?
- Faut-il avoir peur de la chimie ?
- Les nanotechnologies et ses dangers.
- À qui profite le développement durable ?
- Les biocarburants sont-ils durables ?
- Des produits chimiques dans les aliments.
- Le réchauffement climatique.
- L'influence de la Lune.
- L'homéopathie.
- L'astrologie.

Bibliographie et sitographie

Bibliographie

- G. HOTTOIS, *La science entre valeurs modernes et postmodernité*, Librairie Philosophique Vrin, coll. « Pour demain », 2005.
- J.-M. BESNIER, E. KLEIN, H. LE GUYADER et H. WISMANN, *La Science en jeu*, Actes Sud, coll. « Questions vives », 2010.
- S. SARRADE, *La chimie est-elle réellement dangereuse ?*, Le Pommier, 2010.
- B. BENSUADE-VINCENT, « Faut-il avoir peur de la chimie ? », *Empêcheurs de Penser en Rond*, 2005.
- B. BENSUADE-VINCENT, *Les vertiges de la techno-science : façonner le monde atome par atome*, La Découverte, coll. « Science et société », 2009.
- Ph. TRONQUOY, *Science et société*, La Documentation française, 2000.

Sitographie

- <http://science-societe.fr>
- <http://www.pseudo-sciences.org>
- <http://cortecs.org>
- <http://www.debats-science-societe.net>
- <http://sciences-societe.u-strasbg.fr>
- <http://www.sciences-et-democratie.net>
- <http://www.agrobiosciences.org>

3 À quoi sert la recherche fondamentale ? (p. 566-567)

Analyse de la question

Dans un premier temps, il faut définir ce que signifie la compréhension du monde pour la communauté scientifique et, ensuite, s'appuyer sur les documents pour montrer comment les recherches scientifiques contribuent à la compréhension du monde.

Plan de réponse

Qu'est-ce que la compréhension du monde pour les scientifiques ?
Quels moyens mettent-ils en œuvre pour comprendre le monde ?

Comment les détecteurs peuvent-ils permettre aux scientifiques d'atteindre leur but ?

La recherche fondamentale a-t-elle un intérêt... fondamental ?

Analyse des documents

Il s'agit de s'appuyer sur certains éléments des documents pour montrer comment ces recherches contribuent à la compréhension du monde. Il ne faut pas simplement citer ou paraphraser les documents, mais reformuler les informations qu'ils apportent en précisant comment elles permettent de répondre à la question.

Analyse du document A :

Traquer des ondes pour voir naître des planètes

- Les rayonnements qui parviennent sur Terre transportent des informations sur les sources qui les ont émis. Leur détection permet donc de mieux connaître ces sources.
- Certains de ces rayonnements interagissant avec l'atmosphère, il est nécessaire de placer les systèmes d'observation en altitude afin de limiter l'influence de l'atmosphère.
- L'analyse de ces rayonnements permet d'obtenir, avec une précision inégalée, des images de la formation de systèmes planétaires et de galaxies lointaines. L'interprétation de ces images renseigne les scientifiques sur la composition et l'évolution de ces objets « froids ».
- La détection de ces rayonnements millimétriques et submillimétriques pourrait, par analogie, apporter de nouveaux éléments concernant la naissance de notre propre galaxie, du système solaire ou la formation de planètes gazeuses géantes, comme Jupiter qui reste encore mystérieuse.

Analyse du document B :

Traquer des particules pour sonder la matière

- La détection des particules (microscopiques) nous permet de mieux connaître la nature de la matière.
- Certaines des recherches actuelles portent sur la détection de particules d'antimatière et de matière noire qui se seraient formées en même quantité que celles de la matière lors du Big Bang.

Exemple d'argumentation

De tout temps, les scientifiques ont recherché l'origine de l'Univers et par là même l'origine de la Terre et de l'homme. Cette recherche se traduit par l'analyse de l'infiniment grand, mais également par l'analyse de l'infiniment petit.

Les rayonnements qui parviennent sur Terre transportent des informations sur les sources célestes qui les ont émis. Leur détection permet donc de mieux connaître ces sources. Pour cela, les scientifiques ont développé des outils permettant d'observer les confins de l'Univers. Certains de ces rayonnements ou particules interagissant avec l'atmosphère, il est nécessaire de placer les systèmes d'observation en altitude, afin de limiter l'influence de l'atmosphère. C'est le cas du radiotélescope Alma, situé dans le désert de l'Atacama. Ce radiotélescope détecte ainsi des ondes millimétriques et submillimétriques émises par les objets les plus froids de l'Univers, jusque là invisibles aux télescopes traditionnels. L'analyse de ces ondes permet d'obtenir, avec une précision inéga-

lée, des images de la formation de systèmes planétaires et de galaxies lointaines. L'interprétation de ces images renseigne les scientifiques sur la composition et l'évolution de ces objets « froids ».

La structure actuelle de certaines régions de la constellation d'Orion s'apparente à la région où s'est formé notre propre système solaire. La détection de ces rayonnements pourrait, par analogie, apporter de nouveaux éléments concernant la naissance de notre propre galaxie, du système solaire ou la formation de planètes gazeuses géantes, comme Jupiter qui reste encore mystérieuse.

Les scientifiques ont également développé des outils permettant d'observer des particules microscopiques.

La détection des particules permet de mieux connaître la nature de la matière. Certaines des recherches actuelles portent ainsi sur la détection de particules d'antimatière qui se seraient formées en même quantité que celles de la matière lors du Big Bang. Cette étude permettra peut-être de comprendre pourquoi, dans l'Univers actuel, seules les particules de matière ont persisté. La réponse à cette question pourrait donner un éclairage nouveau à notre connaissance de l'Univers, de sa formation et de ses perspectives d'évolution.

N'ayant pas de finalité économique immédiate, la recherche fondamentale est rarement financée par l'industrie. Elle est le plus souvent menée par des organismes publics. De plus, des recherches de ce type nécessitent souvent des installations très coûteuses, à l'image d'Alma ou de celles du CERN. Le lancement et le suivi de ces projets découlent donc de choix politiques à long terme.

Pourtant, ces recherches permettent à l'homme de mieux comprendre son environnement. Outre son intérêt pour une meilleure connaissance du monde, ce type de recherche peut ensuite conduire au développement de nombreuses applications et à de grandes avancées technologiques qui n'auraient pas vu le jour dans le cadre d'une recherche appliquée. C'est ainsi, par exemple, que les lasers ont été développés.

Points-clés

- Les rayonnements transportent des informations sur les sources qui les ont émis.
- Tous les rayonnements ne parviennent pas jusqu'à la surface de la Terre, car ils interagissent avec l'atmosphère. Il est donc nécessaire de placer des détecteurs en altitude ou hors de l'atmosphère.
- La détection des particules permet de connaître la matière.

4 La science pour répondre aux besoins de l'homme (p. 568)

Analyse de la question

Il faut effectuer une analyse contradictoire du document. Pour cela, il faut noter les arguments avancés par l'auteur, ensuite repérer les failles ou les erreurs dans son raisonnement.

Plan de réponse

Comment utiliser des icebergs pour fournir de l'eau douce ?

Quels arguments contradictoires apporter à la proposition de l'auteur ? Ces arguments seront étayés par des considérations scientifiques.

Analyse des documents

Il faut repérer les informations des documents pour lesquelles il est possible d'émettre une contradiction argumentée par un ou des phénomènes physiques.

- Coût énergétique de l'opération : les icebergs sont tractés par des remorqueurs.
- Perte de masse importante de l'iceberg.
- Coût des infrastructures sur les lieux de distribution.

Exemple d'argumentation

Un iceberg est constitué d'eau douce solide dérivant à la surface de l'océan. Sa fusion naturelle produit de l'eau douce liquide qui se disperse dans l'eau salée des océans. Cette fusion absorbe également de l'énergie.

L'idée d'utiliser l'eau douce venant des icebergs pour alimenter des populations qui n'y ont pas facilement accès est évidemment séduisante, mais sa dimension humanitaire ne peut, à elle seule, la justifier. Il faut s'interroger avant tout sur les conséquences énergétiques, économiques et écologiques de cette solution et se demander si, avec des contraintes comparables, d'autres solutions locales ne seraient pas plus adaptées. L'utilisation des icebergs comme source d'eau douce et d'énergie doit être mise en regard des coûts

engendrés par leur déplacement depuis les zones polaires. Si ce déplacement est favorisé par les courants marins, il faut quand même les tracter, ce qui nécessite des remorqueurs qui devront être amenés sur place. Pour l'aller, comme pour le convoi, ces remorqueurs consommeront du carburant. Ils devront aussi être réapprovisionnés durant le parcours, ce qui sollicitera d'autres navires et encore plus de combustible. Cette consommation doit être évaluée pour apprécier la rentabilité de ce transport.

Une fois sur place, un autre problème se pose, celui de la distribution de l'eau douce. Le transport en sacs étanches envisagé nécessitera des infrastructures encore inexistantes ainsi que de l'énergie.

Lors du déplacement, l'iceberg perd 40 % de sa masse. On peut s'interroger sur l'intérêt de cette mise en œuvre compte tenu de la quantité d'eau douce qui arrive finalement à destination.

Sur le plan énergétique, la fusion de l'eau solide absorbe de l'énergie thermique. Cela peut être mis à profit dans des systèmes de conditionnement d'air sur le lieu de la fusion. Cela permet de climatiser à moindre frais des zones chaudes, sans utiliser d'énergie électrique ou de ressources fossiles pour puiser l'énergie thermique dans l'air à refroidir.

La question de cette opération est essentiellement énergétique. L'énergie investie pour le déplacement des icebergs peut-elle être considérée comme négligeable dans ce processus ?

Enfin, il ne faut pas oublier l'impact environnemental et économique de cette exploitation locale face à d'autres solutions.

Points-clés

- Constitution d'un iceberg et constitution de l'eau de mer.
- Fusion et absorption d'énergie.
- Importance de l'eau douce.
- Consommation d'énergie et pollution liées au transport.

Sitographie

Site internet du projet : <http://www.3ds.com/fr/icedream>

Le texte de l'activité est issu de la FAQ de ce site.

5 La recherche et le développement (p. 569)

L'accès aux métiers se fait par plusieurs voies. Les orientations proposées ne sont pas exhaustives.

► Technicien d'analyse :

- Un BTS ou un DUT délivrés par le ministère chargé de l'Enseignement supérieur et de la Recherche.
- Un diplôme d'État de technicien d'analyse délivré par le ministère chargé de la Santé, qui sanctionne une formation de trois ans dont l'accès se fait par concours.

► Chargé de recherche :

- Niveau I (Bac + 5 à Bac + 8), cursus scientifique, médical ou d'ingénierie.
- Niveau Bac + 5, master (sciences, ingénierie, recherche, etc.).
- Niveau Bac + 8, doctorat.

► Ingénieur génie des procédés :

- Niveau Bac + 5 : formation d'ingénieur généraliste ou génie chimique.

► Documentaliste scientifique :

- Niveau Bac + 2 (DUT, DEUST).
- Niveau Bac + 3 (licences pro ressources documentaires et bases de données, etc.).
- Niveau Bac + 5 (master pro spécialisé dans les domaines de l'information, du document et de la documentation).

► Assureur qualité :

Bac + 3 à Bac + 5 en assurance qualité, sciences de la vie, biologiste, ingénierie et processus industriels.

► Chargé de communication :

- Niveau Bac + 2 (DUT information et communication).
- Niveau Bac + 5 (master d'information et de communication).

Sitographie

<http://www.imfis.fr>

<http://www.study.com>

<http://www.onisep.fr>

<http://www.kelformation.com>

Exercices Bac

1 Algue et caliche, des ressources naturelles (p. 572-573)

1. Dans la nature l'élément iode se trouve sous forme d'ions iodure $I^-(aq)$ et iodate $IO_3^-(aq)$.

2. a. Agro-ressource : Ce terme est formé par l'association du préfixe « agro » issu du grec *agros* signifiant « champ » et du latin *resurgere* signifiant « se lever, surgir à nouveau ».

Une agro-ressource est une matière première végétale renouvelable.

b. L'usage d'agro-ressources correspond au principe n° 7 de la chimie verte : privilégier des ressources renouvelables.

3. Le nitrate de sodium $NaNO_3$ est extrait du caliche. Il ne contient que de l'azote (pas de phosphore ni de potassium).

4. a. Cette ressource n'est pas renouvelable, elle peut s'épuiser (voir document « Un impact environnemental »).

b. Rythme d'extraction actuel : 18 000 tonnes d'iode par an.

Réserves au Chili : 9 millions de tonnes.

Durée pendant laquelle il sera possible d'extraire l'iode du caliche : 500 ans.

À court et moyen termes, cette extraction reste intéressante.

La projection sur du long terme est plus problématique.

5. [Question donnant lieu à une synthèse argumentée]
Mots-clés et idées-clés :

– si l'on parle de développement durable, il est nécessaire d'envisager l'environnement, le social et l'économique ;

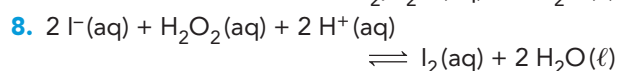
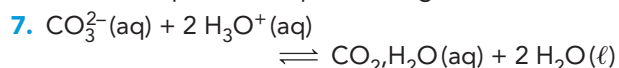
– économiquement, l'extraction semble rentable d'après le document « L'extraction de l'iode » ;

– aucune donnée sociologique n'est précisée, mais on peut imaginer que le tissu économique a pu se développer dans certains pays grâce à cette extraction ;

– cela reste problématique pour l'environnement : le caliche n'est pas une ressource renouvelable et son

extraction « n'est pas vraiment acceptable d'un point de vue d'agriculture durable » (voir document « Un impact environnemental »). Son utilisation peut être polluante : « le nitrate peut facilement atteindre l'eau souterraine par lessivage, ce qui risque d'avoir un effet négatif sur l'environnement » (voir document « Observation du gouvernement de Norvège »).

6. L'observation du gouvernement du Costa-Rica ne semble pas constater de dommage environnemental à l'usage des engrais issus du caliche, mais souhaite toutefois s'assurer de la non-pollution des eaux souterraines et superficielles par lessivage.



9. a. Le diiode étant apolaire, il est peu soluble dans l'eau, solvant polaire, et très soluble dans le cyclohexane, solvant apolaire.

b. Verser la solution aqueuse dans une ampoule à décanter.

Introduire du cyclohexane.

Boucher, agiter et dégazer régulièrement.

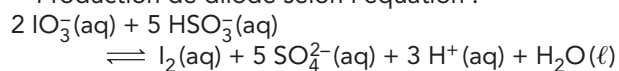
Laisser reposer.

c. Phase supérieure : phase organique contenant le cyclohexane et le diiode.

Phase inférieure : phase aqueuse.

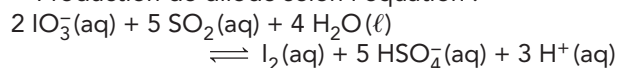
10. Couples : $IO_3^-(aq)/I_2(aq)$ et $SO_4^{2-}(aq)/HSO_3^-(aq)$.

– Production de diiode selon l'équation :



Couples : $IO_3^-(aq)/I_2(aq)$ et $HSO_4^-(aq)/SO_2(aq)$

– Production de diiode selon l'équation :



2 Les autoroutes de l'information (p. 574-575)

1. a. Une chaîne de transmission comporte un encodeur, un canal de transmission et un décodeur.

b. Pour les infos envoyées par l'ordinateur d'un abonné ADSL :

– l'encodeur est l'ordinateur de l'abonné ;

– le canal de transmission est constitué de la « box », de la ligne téléphonique de l'abonné, puis d'autres lignes téléphoniques ou fibres optiques ;

– le décodeur est l'ordinateur qui reçoit les données et les interprète.

2. a. Les fibres optiques acheminent les informations sous forme de signaux lumineux.

b. Les données peuvent également circuler à travers des fils de cuivre ou être transportées grâce à des ondes radio.

3. a. Avec la technologie ADSL, les données qui circulent dans les lignes téléphoniques sont numériques.

b. D'après le document « Les supports de transmission des informations », « La téléphonie utilise une

bande de basses fréquences qui s'étend de 25 Hz à 3400 Hz. Les données numériques sont échangées, dans les mêmes câbles, sur une bande de hautes fréquences ». Les données numériques n'utilisent donc pas la même bande de fréquence que la voix, elles peuvent être transportées en même temps que la voix.

4. a. Le débit binaire mesure la quantité de données numériques transmises par unité de temps. Son unité est le bit · s⁻¹.

b. « 20 méga » correspond à un débit de 20 Mibit · s⁻¹, soit 20 × 2²⁰ bits par seconde.

5. Plus l'abonné réside loin du répartiteur, plus l'atténuation de sa ligne est importante, car l'atténuation augmente avec la longueur de la ligne. Comme l'atténuation augmente également avec la fréquence, la fréquence est automatiquement diminuée pour que l'atténuation ne soit pas trop importante et que le signal soit correctement reçu.

Comme le débit binaire est d'autant plus grand que la fréquence du signal est élevée, si la fréquence est plus faible, le débit binaire est plus faible.

6. a. Chaque pixel de l'image est codée sur 24 bits.

b. Sa taille est donc de :

$$24 \times 2048 \times 1536 = 75497472 \text{ bits}$$

soit : $\frac{75497472}{2^{20}} = 72 \text{ Mibit.}$

c. Le téléchargement de la photo durera $\frac{72}{10} = 7,2 \text{ s.}$

7. Au cours de sa propagation, la puissance d'un signal transmis décroît avec la distance qu'il parcourt. 0,20 dB · km⁻¹ signifie que le signal transmis s'affaiblit de 0,20 dB à chaque kilomètre parcouru.

8. Les fibres optiques permettent de transmettre des volumes importants de données sur de longues distances avec un affaiblissement faible; les fils de cuivre transmettent un nombre limité de données sur de

courtes distances. En effet, le débit binaire possible dans une fibre optique est plus important que dans un câble en cuivre et le coefficient d'atténuation d'une fibre optique est plus petit que celui d'un câble en cuivre.

9. D'après les documents, la longueur d'onde dans le vide des ondes utilisées est d'environ 1550 nm.

La fréquence de ces ondes est donc :

$$f = \frac{c}{\lambda} = \frac{3,00 \times 10^8}{1550 \times 10^{-9}} = 1,94 \times 10^{14} \text{ Hz environ.}$$

On vérifie bien que la fréquence de ces ondes est beaucoup plus grande que celle des signaux électriques dans les câbles en cuivre, qui est d'environ 300 kHz.

10. a. Coefficient d'atténuation :

$$\alpha = \frac{10}{5,0} \times \log\left(\frac{5,0}{1,84}\right) = 8,7 \times 10^{-1} \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}.$$

b. La valeur trouvée est environ quatre fois supérieure à celle donnée. Cette différence peut s'expliquer par la qualité des matériaux qui la constituent, par la valeur de la longueur d'onde qui peut être différente, ou par l'état de la fibre.

c. D'après la relation donnée, on peut écrire :

$$\log\left(\frac{\mathcal{P}_e}{\mathcal{P}_s}\right) = \frac{\alpha \cdot L}{10}$$

$$\text{soit : } \mathcal{P}_s = \mathcal{P}_e \cdot 10^{\frac{\alpha \cdot L}{10}} = 5,0 \times 10^{\frac{20 \times 5,0}{10}} = 5,0 \times 10^{-10} \text{ mW.}$$

Dans ce cas, le signal serait totalement atténué.

11. Le développement du réseau de fibres optiques jusqu'au domicile permettra véritablement aux usagers de disposer de connexions à très haut débit. Ces connexions sont indispensables pour accompagner les nouvelles utilisations qui consomment beaucoup de bande passante.



1 Dosage pH-métrique de la vitamine C contenue dans un comprimé (p. 576-577)

1. Broyer finement le comprimé dans le mortier à l'aide d'un pilon, puis verser la poudre dans une fiole jaugée de volume V = 50,0 mL munie d'un entonnoir en s'aidant d'une spatule métallique.

Rincer le mortier avec de l'eau distillée et verser l'eau de rinçage dans la fiole jaugée.

Remplir la fiole avec de l'eau distillée jusqu'aux trois quarts du volume total, boucher et agiter.

Compléter la fiole avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge, en finissant avec une pipette Pasteur. Boucher la fiole et agiter pour homogénéiser la solution S_A.

2. Étape 1 : schéma du montage à réaliser

► Verser un peu de la solution S_A dans un bécher de 50 mL.

Prélever un volume V_A = 10,0 mL de la solution S_A avec une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'un pipeteur.

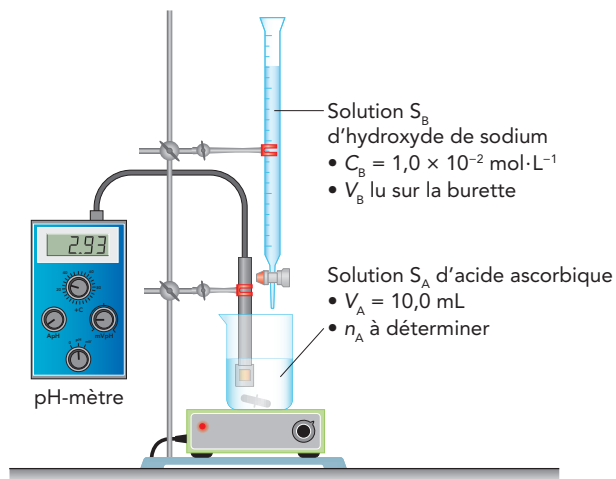
Verser ce volume dans un bécher de 150 mL.

► Placer le bécher sur un agitateur magnétique et y plonger le barreau aimanté.

► Remplir la burette graduée avec la solution S_B d'hydroxyde de sodium.

Régler le zéro de la burette, puis placer la burette au-dessus du bécher.

► Plonger la sonde pH-métrique du pH-mètre dans la solution S_A et ajouter un peu d'eau distillée à la solution S_A pour éviter que le barreau aimanté ne tape sur la sonde.



Étape 2 : mesures du pH et tracé du graphe $\text{pH} = f(V_B)$

- ▶ Mesurer le pH initial de la solution.
- ▶ Verser la solution S_B , millilitre par millilitre, dans le bécher et, pour chaque valeur du volume V_B versé, relever la valeur correspondante du pH.
- ▶ Tracer le graphe « en direct » en utilisant un tableur ou du papier millimétré. Resserrer les mesures au voisinage de l'équivalence du titrage.

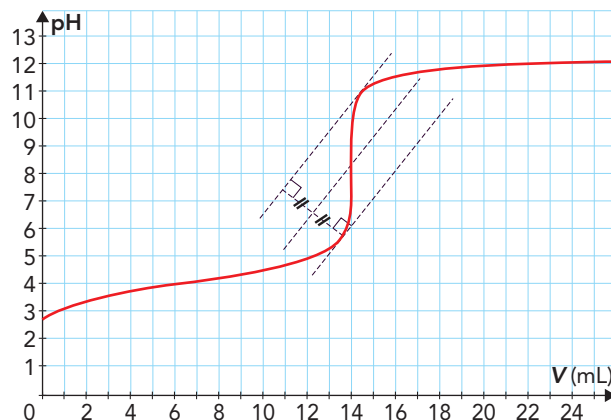
Étape 3 : repérage de l'équivalence

Utiliser la méthode des tangentes pour repérer le point équivalent du titrage. L'abscisse de ce point donne la valeur du volume V_E versé à l'équivalence.

Étape 4 : calcul de la quantité n_A d'acide ascorbique dans le volume V_A

À l'équivalence du titrage : $n_A = n_E$ soit $n_A = C_B \cdot V_E$.

3. Le protocole décrit ci-dessus permet d'obtenir une courbe très semblable à la courbe suivante (obtenue avec un simulateur) :



4. Le volume à l'équivalence est $V_E = 14,0 \text{ mL}$, donc $n_A = C_B \cdot V_E = 4,00 \times 10^{-2} \times 14,0 \times 10^{-3} = 5,60 \times 10^{-4} \text{ mol}$ dans $V_A = 10,0 \text{ mL}$ de S_A .

Dans le volume $V = 50,0 \text{ mL}$ de solution S_A on a :

$$n(\text{vitC}) = 5 \times n_A = 5 \times 5,60 \times 10^{-4} = 2,80 \times 10^{-3} \text{ mol d'acide ascorbique.}$$

La masse $m(\text{vitC})$ est alors :

$$m(\text{vitC}) = n(\text{vitC}) \cdot M = 2,80 \times 10^{-3} \times 176 = 0,493 \text{ g} = 493 \text{ mg.}$$

Incertitude relative :

$$\left| \frac{m(\text{vitC}) - m'(\text{vitC})}{m'(\text{vitC})} \right| = \left| \frac{493 - 500}{500} \right| = 0,014 = 1,4 \text{ \%}.$$

2 Enregistrer une séquence musicale pour créer un CD (p. 578-579)

1. a. D'après les documents, les paramètres à prendre en compte sont :
- la fréquence d'échantillonnage qui fixe le rythme auquel les échantillons consécutifs sont prélevés ;

– la résolution (ou le pas du convertisseur) qui fixe l'écart minimal de tension que peut repérer le convertisseur.

	Facteurs pris en compte	Conséquence si la valeur est trop faible	Conséquence si la valeur est trop élevée
Document 1	Fréquence d'échantillonnage	Le son ne sera pas fidèlement reproduit.	Le son pourra être fidèlement reproduit mais le fichier sera volumineux.
Document 2	Résolution du convertisseur	Le son pourra être fidèlement reproduit mais le fichier sera volumineux.	Le son ne sera pas fidèlement reproduit.

b. Le générateur d'harmoniques produit un son dont la fréquence est égale à celle du fondamental (ou 1^{er} harmonique), soit 220 Hz. Les autres harmoniques ont des fréquences double (440 Hz) ou triple (660 Hz) de 220 Hz.

2. Le document 1 traite de l'influence de la fréquence d'échantillonnage et indique que, pour avoir un échantillonnage correct, la fréquence d'échantillonnage f_e doit être égale ou supérieure au double de la fréquence maximale des harmoniques du signal échantillonné. Ici, cette fréquence maximale est $f_{\text{max}} = 660 \text{ Hz}$.

Pour étudier l'influence de la fréquence d'échantillonnage, on réalise plusieurs acquisitions avec des fréquences f_e différentes, par exemple $f_{e1} = 1000 \text{ Hz}$, $f_{e2} = 2000 \text{ Hz}$, $f_{e3} = 4000 \text{ Hz}$ et $f_{e4} = 10000 \text{ Hz}$.

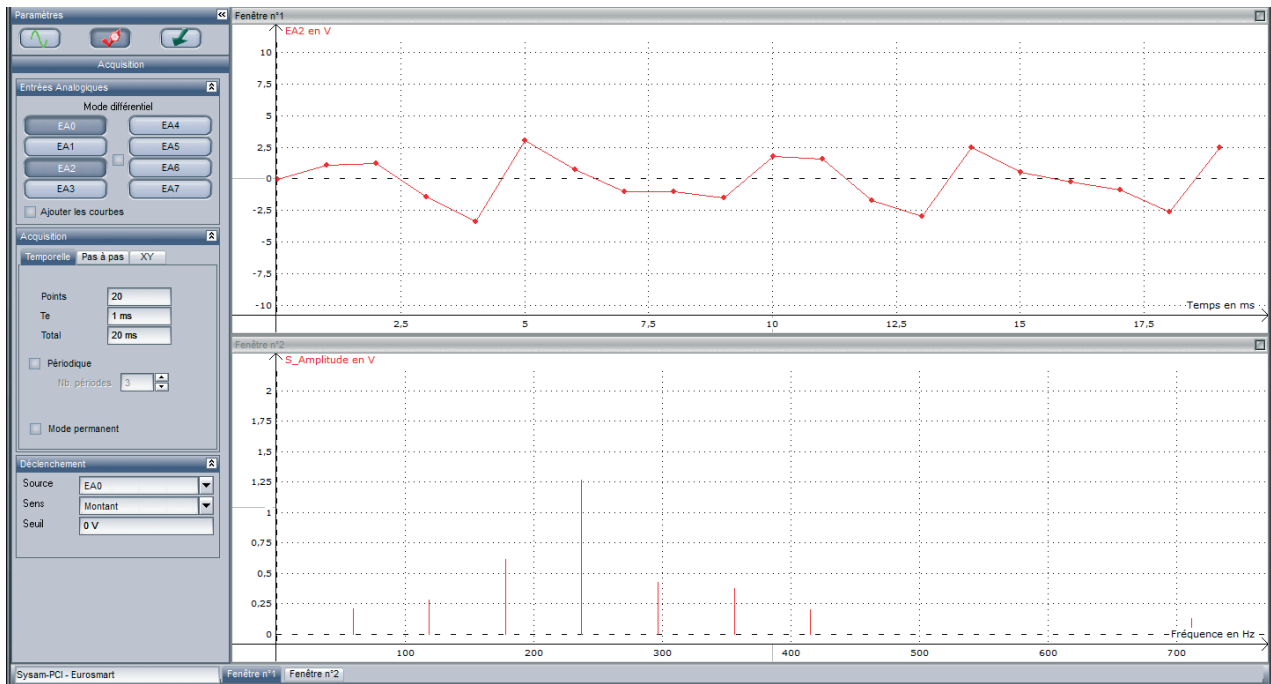
On aura ainsi :

$$f_{e1} < 2 f_{\text{max}}, \quad f_{e2} > 2 f_{\text{max}}, \quad f_{e3} > 2 f_{\text{max}} \\ \text{et } f_{e4} \gg 2 f_{\text{max}}.$$

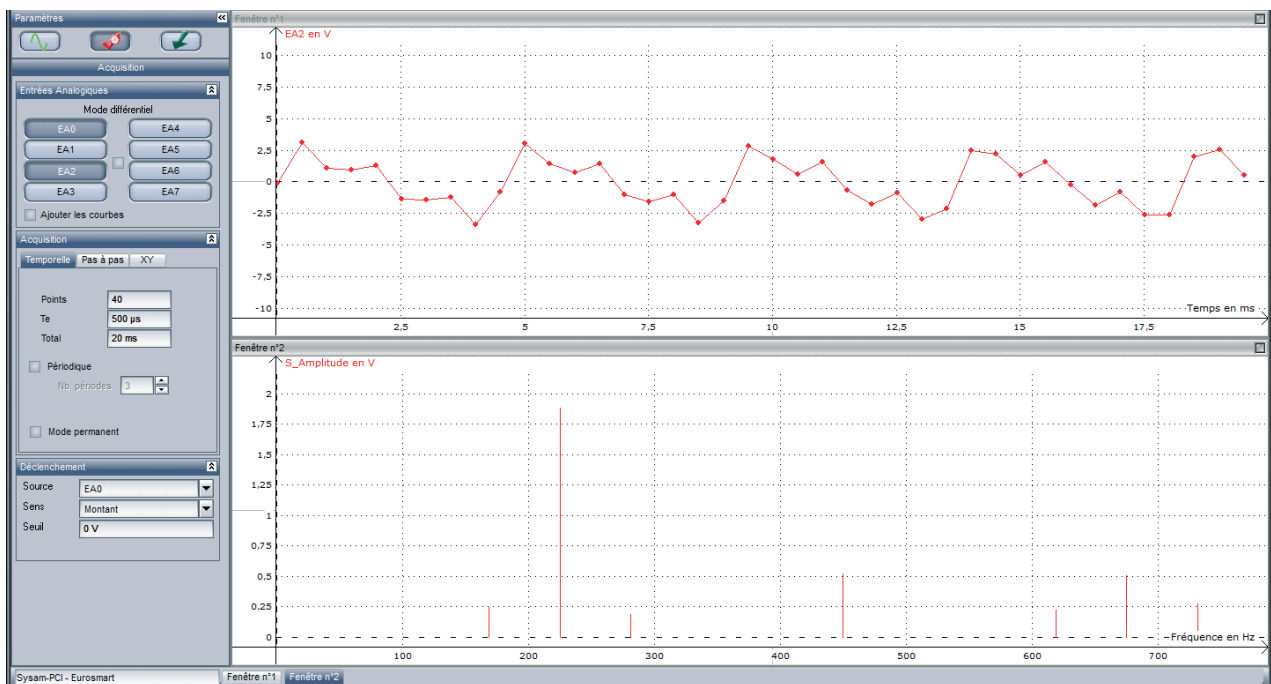
Pour chaque acquisition, on trace le spectre en fréquences et on le compare avec celui du signal d'origine.

3. Copies d'écran obtenues :

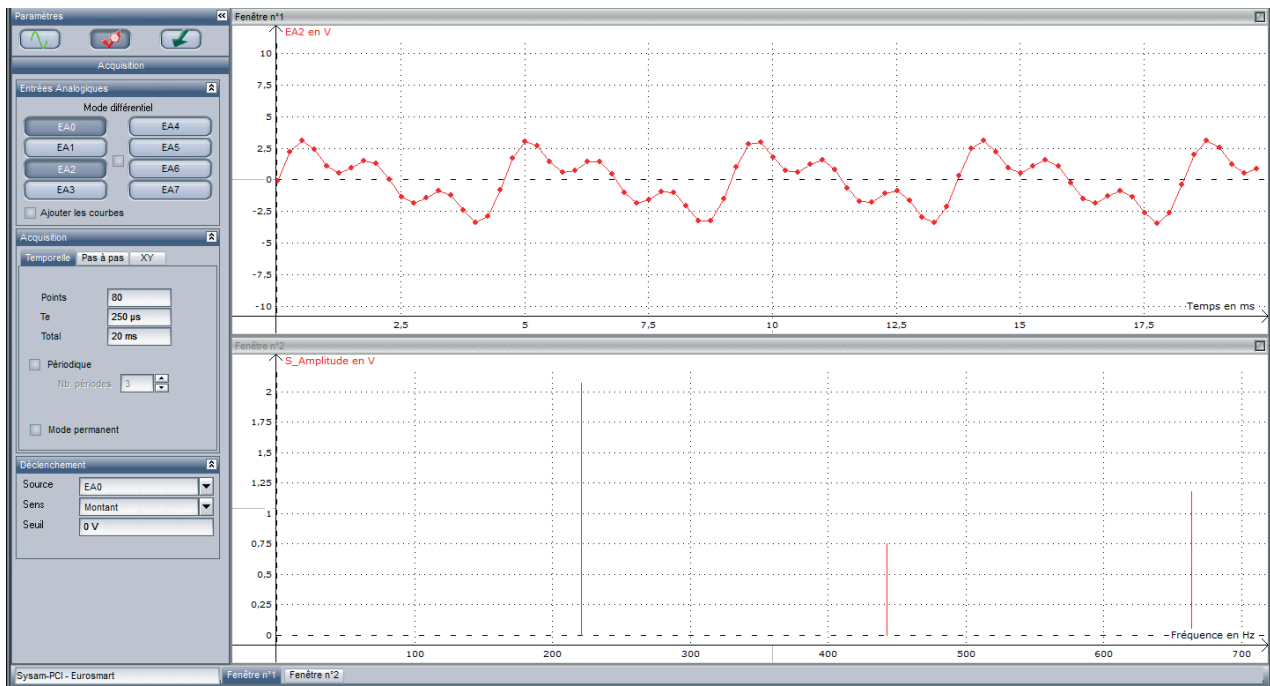
- $f_{e1} = 1000 \text{ Hz}$, soit $T_{e1} = 1 \text{ ms}$:



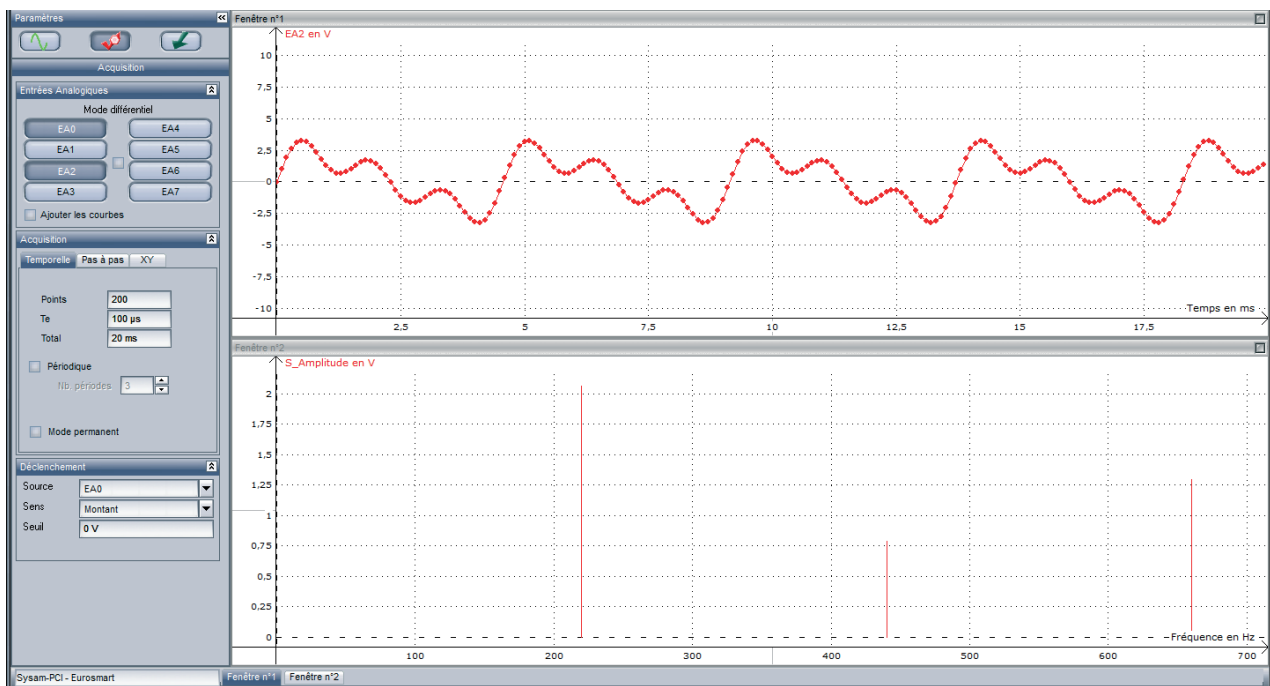
- $f_{e2} = 2000 \text{ Hz}$, soit $T_{e2} = 500 \mu\text{s}$:



- $f_{e_3} = 4000 \text{ Hz}$, soit $T_{e_3} = 250 \mu\text{s}$:



- $f_{e_4} = 10000 \text{ Hz}$, soit $T_{e_4} = 100 \mu\text{s}$:



En observant ces courbes, on constate que, pour obtenir un signal numérisé convenable, la fréquence d'échantillonnage doit être suffisamment grande. La règle énoncée dans le document 1 semble cependant insuffisante ici, car, pour une fréquence de 2000 Hz, le spectre obtenu ne correspond pas au spectre initial.

Pour obtenir un spectre comparable au spectre d'origine, il faut utiliser une fréquence d'échantillonnage supérieure : une fréquence de 4000 Hz donne un résultat assez satisfaisant (les fréquences sont correctes, les amplitudes pas tout à fait). Une fréquence de 10 000 Hz permet d'obtenir une très bonne numérisation, mais la taille du fichier obtenu est bien plus grande.

Complément

Les sons que l'on numérise pour les CD musicaux ont des harmoniques ayant des amplitudes moins grandes que celles dont le spectre est représenté sur le document 4 (partie B), surtout pour les harmoniques de rangs les plus élevés (rang 3 sur ce spectre).

La fréquence d'échantillonnage d'un CD, fixée à 44,1 kHz, est supérieure à deux fois les fréquences audibles les plus élevées par l'oreille humaine (20 kHz).

Les fréquences des harmoniques de rangs les plus élevés des sons musicaux ont des valeurs le plus souvent très inférieures à 20 kHz et des amplitudes faibles. Cela explique pourquoi, pour les CD musicaux, une fréquence d'échantillonnage de 44,1 kHz donne des résultats satisfaisants.

Spectroscopie UV-visible, IR et de RMN

1 Absorption d'ondes électromagnétiques

1.1 Rayonnement électromagnétique

Une radiation électromagnétique est caractérisée par sa fréquence ν exprimée en hertz (Hz). Pour un milieu donné dans lequel la célérité de la lumière est égale à c , on peut aussi la caractériser par sa longueur d'onde λ ou son nombre d'ondes σ :

$$\lambda = \frac{c}{\nu} \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{1}{\lambda}$$

L'énergie du photon dans ce milieu vaut :

$$\mathcal{E} = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} = h \cdot c \cdot \sigma$$

où h est la constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$. Cette énergie s'exprime souvent en eV ($1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$).

Si un photon possède une énergie de 1 eV, alors une mole de photons possède une énergie de 96,5 kJ.

1.2 Niveaux d'énergie d'une molécule

Une molécule possède une **énergie cinétique de translation** qui n'est pas quantifiée et qui ne dépend essentiellement que de la température.

Elle possède aussi une **énergie propre** $\mathcal{E}$ qui comprend :

- pour le mouvement des atomes :
 - une **énergie de rotation** $\mathcal{E}_r$, associée aux mouvements de rotation autour d'un axe passant par le centre d'inertie ;
 - une **énergie de vibration** $\mathcal{E}_v$ associée aux mouvements des atomes autour de leur position d'équilibre : les distances interatomiques et les angles des liaisons varient autour de leur valeur d'équilibre ;
- pour les électrons :
 - une **énergie électronique** $\mathcal{E}_e$.

En première approximation, on peut admettre que chacune des énergies $\mathcal{E}_r$, $\mathcal{E}_v$ et $\mathcal{E}_e$ est quantifiée et que l'énergie propre de la molécule peut s'écrire :

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_r + \mathcal{E}_v + \mathcal{E}_e$$

Une radiation électromagnétique de fréquence ν ne peut être absorbée par une molécule que si celle-ci possède deux niveaux d'énergie $\mathcal{E}$ et $\mathcal{E}'$ tels que :

$$\Delta\mathcal{E} = \mathcal{E} - \mathcal{E}' = h \cdot \nu$$

Selon les niveaux d'énergie mis en jeu, la longueur d'onde de la radiation absorbée correspond à différents domaines du spectre des radiations électromagnétiques. Ainsi a-t-on :

- pour un changement de niveau d'énergie rotationnelle :

$$\Delta\mathcal{E} \approx 0,005 \text{ eV}, \quad \text{soit } \Delta\mathcal{E} \approx 0,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La longueur d'onde des radiations qui permettent ces transitions est de l'ordre de 250 μm , c'est le domaine des **micro-ondes**. L'absorption de telles ondes par les molécules (d'eau en particulier) est mise en œuvre dans les fours à micro-ondes.

- pour un changement de niveau d'énergie vibrationnelle :

$$\Delta\mathcal{E} \approx 0,1 \text{ à } 0,5 \text{ eV}, \quad \text{soit } \Delta\mathcal{E} \approx 10 \text{ à } 50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La longueur d'onde des radiations qui permettent ces transitions est de l'ordre de 2,50 à 15 μm , c'est le domaine de l'**infrarouge** (IR) (voir §2).

- pour un changement de niveau d'énergie électronique :

$$\Delta\mathcal{E} \approx 1,5 \text{ à } 6 \text{ eV}, \quad \text{soit } \Delta\mathcal{E} \approx 150 \text{ à } 600 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

La longueur d'onde des radiations qui permettent ces transitions est de l'ordre de 200 à 800 nm, c'est le domaine de l'**ultraviolet** (UV) et du **visible**.

1.3 Aspects pratiques de la spectroscopie d'absorption

L'étude de l'absorption des radiations électromagnétiques par la matière s'effectue avec des *spectrophotomètres* et des cuves spéciales pour l'UV et l'IR, le verre et la plupart des plastiques n'étant pas transparents pour ces radiations. Le principe et le mode d'emploi de ces appareils sont décrits dans la fiche n° 7, p. 360 du manuel de 1^{re} S (Hachette), et dans la fiche n° 12, p. 597 du manuel de TS (Hachette).

En spectroscopie ultraviolette, visible et infrarouge, on mesure la transmittance T ou l'absorbance A à une longueur d'onde donnée :

$$T = \frac{I_s}{I_0} \quad \text{et} \quad A = \log \left(\frac{I_0}{I_s} \right)$$

Pour les solutions diluées, l'absorbance suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon_\lambda \cdot \ell \cdot c$$

où ℓ est la longueur de la cuve (en cm), c la concentration de la solution (en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et ε_λ le coefficient d'extinction molaire (en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). ε_λ dépend de l'espèce étudiée, du solvant, de la température, mais surtout de la longueur d'onde.

Pour des solutions contenant plusieurs espèces qui absorbent à la même longueur d'onde :

$$A = \sum_i \varepsilon_{\lambda_i} \cdot \ell \cdot c_i$$

1.4 Spectroscopie UV-visible

Les spectres UV-visible donnent en ordonnée l'absorbance A et en abscisse la longueur d'onde λ .

En spectroscopie UV-visible, une espèce est caractérisée par la valeur de la longueur d'onde d'absorption maximale λ_{max} et par le coefficient d'extinction molaire correspondant $\varepsilon_{\lambda_{\text{max}}}$.

Plus une molécule possède de liaisons conjuguées, plus les radiations absorbées ont de grandes longueurs d'onde.

Le lien existant entre couleur et longueur d'onde au maximum d'absorption des substances organiques ou inorganiques s'établit à partir des résultats suivants que les élèves auront intérêt à retenir :

- une espèce incolore n'absorbe aucune radiation du spectre visible ;
- lorsqu'une espèce chimique n'absorbe que dans un seul domaine de longueurs d'onde du visible, sa couleur est la couleur complémentaire de celle des radiations absorbées ;
- lorsqu'une espèce chimique absorbe dans plusieurs domaines de longueurs d'onde, sa couleur résulte de la synthèse additive des couleurs complémentaires des radiations absorbées.

L'étoile des couleurs (voir le document 2, p. 93 du manuel) et le tableau de la fiche n° 11A, p. 594 du manuel, aideront les élèves dans leurs interprétations.

Remarques : Les spectres d'absorption électroniques devraient présenter des raies fines ; on observe un élargissement plus ou moins marqué des raies ; il y a une distribution des fréquences autour de la valeur théorique d'absorption ν_0 avec un maximum pour celle-ci. Cela résulte, entre autres, de la modulation des niveaux électroniques par les sous-niveaux vibrationnels et rotationnels.

2 Spectroscopie infrarouge (IR)

2.1 Présentation d'un spectre infrarouge

On se reportera à l'activité 3, p. 90-91 du manuel, pour visualiser quelques spectres IR. Dans un spectre infrarouge figure en ordonnée la **transmittance T** ou intensité lumineuse transmise par l'échantillon exprimée en pourcentage : une transmittance de 100 % signifie qu'il n'y a pas d'absorption. De ce fait, les **bandes d'absorption** d'un spectre IR pointent vers le bas.

Sur un axe, orienté de **droite à gauche**, est porté en abscisse le **nombre d'ondes σ** , inverse de la longueur d'onde λ ($\sigma = \frac{1}{\lambda}$) exprimé généralement en cm^{-1} .

Les spectres infrarouges, exploités en chimie organique, s'étendent de 600 à 4000 cm^{-1} , correspondant à des énergies allant de 7 à 48 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Un spectre IR comporte deux régions distinctes :

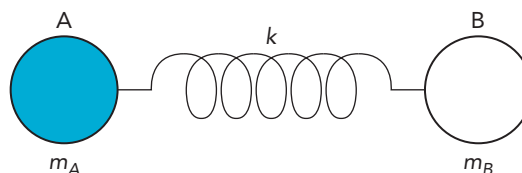
- la région qui correspond aux plus grandes valeurs de nombres d'ondes ($\sigma > 1300 \text{ cm}^{-1}$) où apparaissent les bandes caractéristiques de la plupart des liaisons C=O, C=C, C-H, O-H, N-H ;
- la région pour laquelle $\sigma < 1300 \text{ cm}^{-1}$, qui est caractéristique du composé étudié et non seulement des fonctions présentes.

Seule la première région est facilement exploitable.

2.2 Origine du spectre

Un spectre infrarouge résulte de transitions entre niveaux vibrationnels soit d'élongation soit de déformation.

2.2.a. Vibrations d'élongation



Doc. 1 Modèle classique de l'oscillateur harmonique : les deux masses m_A et m_B sont reliées par un ressort de constante de raideur k .

Une molécule diatomique A–B est assimilée à un oscillateur harmonique (**doc. 1**) de constante de force ou raideur k . La fréquence propre de cet oscillateur est :

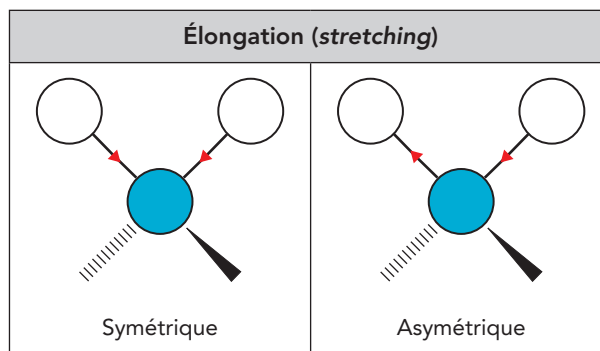
$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

où μ est la masse réduite.

Lorsque cette molécule est soumise à l'action d'une onde électromagnétique caractérisée par la fréquence ν_{EM} , il y a **résonance**, c'est-à-dire absorption, lorsque $\nu_{\text{EM}} = \nu_0$. Le nombre d'ondes σ correspondant est donné par la relation :

$$\sigma = \frac{\nu_0}{c} = \frac{1}{2\pi \cdot c} \cdot \left(\frac{k}{\mu} \right)^{1/2}$$

Pour une molécule polyatomique, il y a plusieurs liaisons, donc plusieurs fréquences propres ; les oscillateurs sont alors couplés. On peut ainsi observer des vibrations symétrique et asymétrique (**doc. 2**) expliquant par exemple la présence de deux bandes dans le spectre infrarouge des amines primaires (voir les documents 10b (G), p. 91 du manuel, et 13, p. 97 du manuel) ou des amides non substitués à l'azote (voir le document 10b (I), p. 91 du manuel).

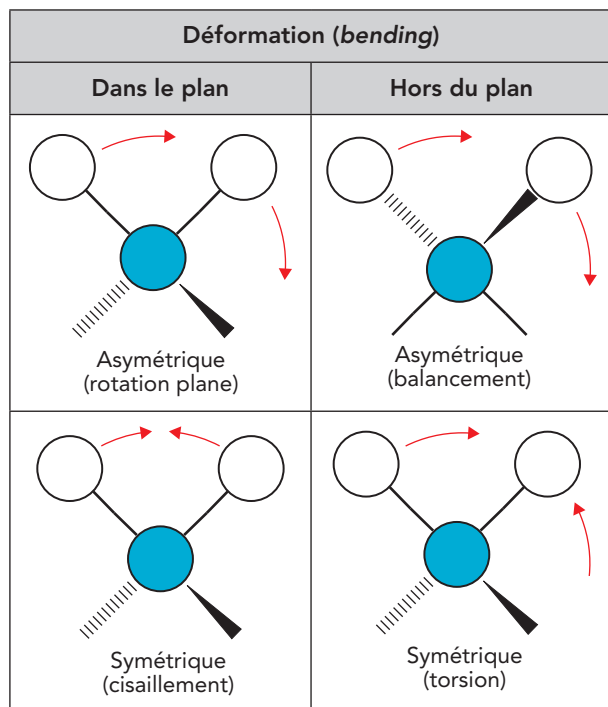


Doc. 2 Vibrations symétrique et asymétrique.

2.2.b. Vibrations de déformation

Ces vibrations correspondent aux mouvements rotatifs de deux atomes liés à un même troisième (**doc. 3**). Ces mouvements d'oscillations ont des fréquences propres ν_{0i} , d'où l'absorption de radiations électromagnétiques de nombres d'ondes caractéristiques. Ainsi pour la liaison C–H observe-t-on, dans le spectre du pentane par exemple (voir le document 8, p. 90 du manuel), une bande liée à l'élongation de C–H, vers 2800-3000 cm^{-1} , et une bande liée à la déformation de l'angle HCH, vers 1415 à 1470 cm^{-1} . Les transitions entre niveaux vibrationnels s'accompagnent aussi de transitions entre niveaux rotationnels : on observe, sur un spectre IR, non pas des pics mais des bandes d'absorption plus ou moins larges.

Les vibrations qui ne modifient pas le moment dipolaire de la molécule conduisent à des absorptions faibles.



Doc. 3 Modes de vibration pouvant exister au niveau d'un atome de carbone tétraédrique pour les vibrations de déformation.

2.3 Bandes d'absorption caractéristiques

Les principales bandes caractéristiques sont présentées dans le manuel (§ 3.3, p. 96-97) et les valeurs des nombres d'ondes des liaisons habituellement rencontrées en chimie organique sont données dans la fiche n° 11B, p. 594 du manuel.

La consultation des données de cette fiche permet de retrouver les résultats suivants :

- une liaison multiple est plus forte qu'une liaison simple, les nombres d'ondes associés sont alors plus élevés :

$$\sigma(\text{C}\equiv\text{C}) > \sigma(\text{C}=\text{C}) > \sigma(\text{C}-\text{C})$$

et

$$\sigma(\text{C}=\text{O}) > \sigma(\text{C}-\text{O}) ;$$

- la présence de liaisons hydrogène abaisse le nombre d'ondes liées aux liaisons O–H des alcools et des acides carboxyliques (voir les documents 14 et 15, p. 97 du manuel) et N–H des amines et des amides ;
- lorsqu'elles sont conjuguées, les liaisons C=C ou C≡O sont affaiblies et le nombre d'ondes correspondant diminue.

3 Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ou de RMN

3.1 Présentation d'un spectre de RMN du proton

On se reportera aux documents 16, 17, 18 et 19, p. 98-99 du manuel, pour visualiser quelques spectres de RMN. Que représentent ces spectres ?

En abscisse, sur un axe orienté de droite à gauche, figure le **déplacement chimique** du signal associé à des **protons équivalents** (voir § 3.5) ; l'origine de cet axe est définie à l'aide d'une référence chimique qui est souvent le tétraméthylsilane, ou TMS $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$.

Les signaux, quasi symétriques, peuvent présenter un, deux, trois pics ou plus ; ce nombre de pics définit la **multiplicité du signal** (voir § 3.6).

Les signaux ont une certaine surface ou aire d'intégration ; celle-ci est proportionnelle au nombre de protons associés à ce signal. Cette aire est calculée automatiquement lors de la réalisation du spectre et le résultat obtenu est donné sous forme d'un graphe constitué d'une suite de paliers et appelé **courbe d'intégration**. La hauteur séparant deux paliers successifs est proportionnelle au nombre de protons résonnant au déplacement chimique correspondant (voir les documents 17 et 18, p. 98 du manuel, et le document 3, p. 100 du manuel).

3.2 Origine du spectre de RMN du proton

Le noyau d'un atome est caractérisé par son numéro atomique Z et son nombre de masse A ; lorsque A et Z ne sont pas tous les deux pairs, le noyau possède un spin non nul. Ainsi ^1H possède un spin nucléaire I avec $I = \frac{1}{2}$.

On démontre que l'existence d'un spin non nul permet d'assimiler le noyau à un petit aimant générant un moment magnétique $\vec{\mu}$. L'expérience montre que $\vec{\mu}$ est quantifié par I et que la projection de $\vec{\mu}$ sur l'axe principal (Oz), μ_z , est quantifié par m_I :

$$\mu_z = \gamma \cdot m_I \cdot \frac{h}{2\pi}$$

avec γ le rapport gyromagnétique caractéristique du noyau ($\gamma(^1\text{H}) = 2,675 \times 10^8 \text{ Hz} \cdot \text{T}^{-1}$) et $m_I = \pm \frac{1}{2}$.

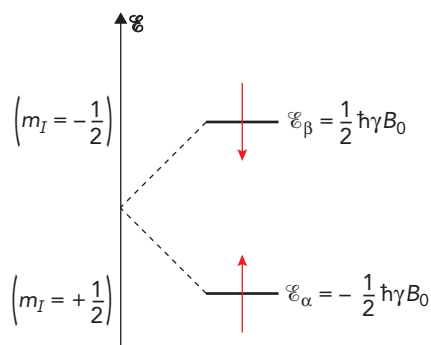
Cette quantification apparaît en fait lorsque les protons sont soumis à un champ magnétique $\vec{B}_0$ colinéaire à (Oz). Deux niveaux d'énergie α et β sont alors possibles pour les protons (doc. 4), définis par :

$$\mathcal{E}_m = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0$$

soit :

$$\mathcal{E}_\alpha = -\frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot B_0 \cdot \frac{h}{2\pi}$$

$$\mathcal{E}_\beta = \frac{1}{2} \cdot \gamma \cdot B_0 \cdot \frac{h}{2\pi}$$



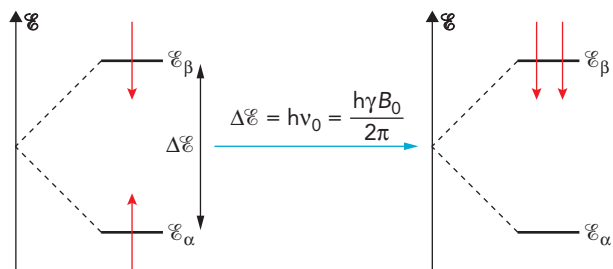
Doc. 4 Niveaux d'énergie du proton placé dans un champ magnétique $\vec{B}_0$. Conventionnellement, on indique par une flèche le sens de la projection de $\vec{\mu}$ par rapport à $\vec{B}_0$ ($\uparrow$: projection dans le sens de $\vec{B}_0$, et $\downarrow$: projection en sens opposé à $\vec{B}_0$). L'état α correspond au cas où $\vec{B}_0$ et la composante I_z du spin sont parallèles, l'état β au cas où ils sont antiparallèles.

La spectroscopie de RMN résulte d'une transition entre les deux niveaux $\mathcal{E}_\alpha$ et $\mathcal{E}_\beta$ (doc. 5), lorsque les protons sont soumis à un champ magnétique B_0 et irradiés par des ondes électromagnétiques de fréquence ν_0 telle que :

$$\Delta\mathcal{E} = h \cdot \nu_0 = \mathcal{E}_\beta - \mathcal{E}_\alpha = \gamma \cdot B_0 \cdot \frac{h}{2\pi}$$

soit :

$$\nu_0 = \gamma \cdot \frac{B_0}{2\pi}$$



Doc. 5 Transition observée lors de la résonance. L'irradiation avec un photon de fréquence adéquate provoque la résonance qui correspond à un retournement du spin nucléaire du proton de l'état α à l'état β .

L'absorption d'un photon correspond à un retournement de spin : on dit qu'il y a *résonance*. Afin d'obtenir des spectres ayant une résolution suffisante, les spectromètres de RMN utilisés aujourd'hui fonctionnent avec des valeurs de B_0 et ν_0 élevées : ainsi, si $B_0 = 2,1$ T, alors $\nu_0 = 90$ MHz (domaine des ondes radios). En 2012, certains laboratoires sont équipés d'appareils à 900 MHz, soit $B_0 = 21,1$ T !!

3.3 Blindage des noyaux

En réalité, on constate que tous les protons n'absorbent pas, à B_0 donné, la même radiation ν_0 et c'est cela qui fait l'intérêt de la RMN. En effet, au voisinage du noyau i , $\vec{B}_0$ est modifié par l'environnement électronique du noyau ; localement un champ magnétique induit $\vec{b}_i$, d'intensité proportionnelle à B_0 mais de sens opposé à $\vec{B}_0$, se « superpose » à $\vec{B}_0$ (loi de Lenz).

Le noyau i subit en fait le champ magnétique $\vec{B}_{0i}$ tel que :

$$\vec{B}_{0i} = \vec{B}_0 + \vec{b}_i = \vec{B}_0 - \vec{B}_0 \cdot \sigma_i = \vec{B}_0 \cdot (1 - \sigma_i)$$

σ_i est la constante de blindage, ou constante d'écran du noyau i ; le blindage est d'autant plus élevé que la densité électronique autour du noyau est forte. La radiation ν_{0i} absorbée est alors telle que :

$$\nu_{0i} = \gamma \cdot B_0 \cdot \frac{1 - \sigma_i}{2\pi} = \nu_0 \cdot (1 - \sigma_i)$$

Si le spectromètre travaille à B_0 constant, alors ν_{0i} varie et diminue lorsque le blindage croît. Expérimentalement, on observe que quel que soit le proton étudié :

$$\Delta\nu_0 \leq 1\,000 \text{ Hz, avec } \Delta\nu_0 = \nu_0 - \nu_{0i}$$

En revanche, si le spectromètre travaille à ν_0 constant (cas le plus fréquent aujourd'hui), B_{0i} varie et augmente lorsque le blindage croît et comme $\sigma_i \ll 1$:

$$B_{0i} = \frac{2\pi \cdot \nu_0}{\gamma \cdot (1 - \sigma_i)} \approx B_0 \cdot (1 + \sigma_i)$$

B_{0i} est d'autant plus grand que le blindage est élevé. Dans une molécule, tous les protons n'ont pas le même environnement électronique, donc pas le même blindage et ne résonnent donc pas pour la même valeur de B_{0i} .

Remarque : bien que l'on travaille à ν_0 constant, on a l'habitude de parler de fréquence de résonance d'un proton, ν_0 et B_0 étant liés.

3.4 Déplacement chimique

Au lieu de repérer chaque proton par sa fréquence de résonance, qui dépendrait alors de B_0 , on préfère positionner, de façon relative, chaque signal par rapport à la résonance d'une référence, le TMS (voir § 3.1), espèce dont les protons sont parmi les plus blindés. On définit ainsi le déplacement chimique δ_i du proton i :

$$\delta_i = 10^6 \times \frac{B_{0i} - B_{0\text{TMS}}}{B_0}$$

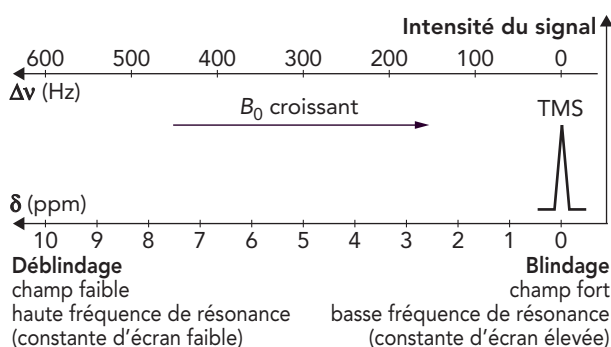
$$\delta_i = 10^6 \times \frac{B_0 \cdot (1 + \sigma_i) - B_0 \cdot (1 + \sigma_{\text{TMS}})}{B_0}$$

$$\text{soit : } \delta_i = 10^6 \times (\sigma_i - \sigma_{\text{TMS}})$$

Les protons du TMS étant très blindés, généralement $\sigma_i < \sigma_{\text{TMS}}$ et δ_i est alors négatif ; c'est la raison pour laquelle on oriente l'axe de droite à gauche et que les tables donnent, en ppm :

$$\delta_i = 10^6 \times |\sigma_i - \sigma_{\text{TMS}}|$$

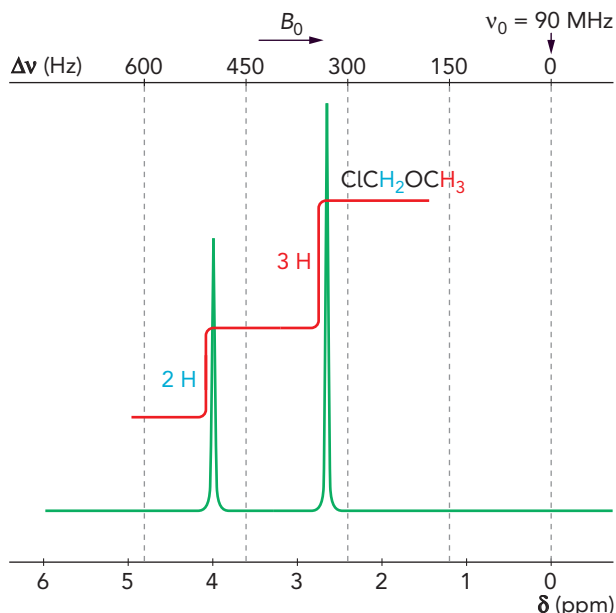
Un spectre de RMN va présenter, explicitement ou non, les indications suivantes :



Doc. 6 Renseignements donnés par un spectre de RMN.

3.5 Protons équivalents

L'utilisation des courbes d'intégration du spectre de RMN du chlorométhoxyméthane $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$ (doc. 7) permet d'attribuer rapidement les deux signaux ; les trois protons du groupe méthyle CH_3 résonnent tous les trois pour $\delta \approx 2,7$ ppm ; on dit qu'ils sont *équivalents* ; il en est de même pour les deux protons du groupe méthylène $-\text{CH}_2-$ qui résonnent pour $\delta \approx 4,0$ ppm.



Doc. 7 Spectre de RMN du chlorométhoxyméthane, $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_3$, à 90 MHz.

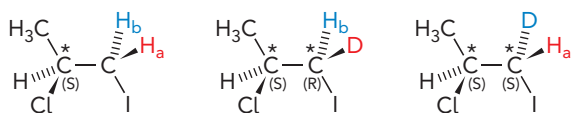
Comment définit-on des protons équivalents? Dans le manuel, une définition, suffisante en Terminale S, est donnée :

Des protons équivalents résonnent pour la même valeur de déplacement chimique δ . Des protons qui ont le même environnement chimique dans une molécule sont équivalents.

Une définition plus complète est cependant nécessaire pour interpréter certains spectres dans l'enseignement supérieur :

Deux protons sont dits chimiquement équivalents si leur substitution par un autre atome (deutérium, iode, etc.) donne pour chacun d'eux des molécules identiques ou énantiomères :

- dans le 1,2-dichloroéthane $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ les quatre protons sont équivalents ;
- dans le 1-chloro-2-iodoéthane $\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{I}$ les protons sont équivalents deux à deux ;
- dans le 2-chloro-1-iodopropane $\text{CH}_3-\text{CHCl}-\text{CH}_2-\text{I}$, les protons du groupe méthylène lié à l'atome d'iode ne sont pas équivalents. En effet, comme l'atome de carbone central est asymétrique le remplacement de l'un ou l'autre des deux **H** conduit à un mélange de diastéréoisomères (doc. 8).



Doc. 8 En remplaçant soit l'atome H_a soit l'atome H_b du S-2-chloro-1-iodopropane par un atome de deutérium, noté D, on obtient deux diastéréoisomères. Les protons H_a et H_b ne sont pas équivalents.

À noter que des protons peuvent ne pas être chimiquement équivalents, mais être magnétiquement équivalents, c'est-à-dire résonner pour le même déplacement chimique ; c'est le cas des protons du

groupe phényle du toluène (voir le document 17, p. 98 du manuel).

3.6 Multiplicité d'un signal : couplage spin-spin

Si on observe le spectre de la butanone (voir le document 19, p. 99 du manuel), on constate que le signal associé au groupe méthyle CH_3- lié au groupe méthylène $-\text{CH}_2-$ présente trois pics : c'est un *triplet*, alors celui du groupe méthyle, lié au groupe carbonyle, ne présente qu'un pic : c'est un *singlet*.

D'où vient cette différence? Il est évident qu'elle ne vient pas du nombre de protons qui résonnent dans les deux cas puisque c'est le même : 3.

En fait, dans une molécule, les protons portés par un atome de carbone **interagissent** avec les protons portés par les atomes de carbone voisins : on dit qu'il y a un **couplage spin-spin** entre protons.

Dans les cas simples, auxquels le programme se limite, ces résultats peuvent être généralisés et conduisent à la *règle des $(n + 1)$ -uplets* :

Un proton, ou un groupe de protons équivalents, ayant **n protons équivalents voisins**, c'est-à-dire portés par des atomes de carbone voisins, donne, par couplage avec ceux-ci, un signal constitué de **$(n + 1)$ pics** appelé **multiplet**.

On justifie ce résultat en précisant les origines de ce couplage pour le 1,1-dichloro-2,2-diiodoéthane $\text{Cl}_2\text{CH}_a-\text{CH}_b\text{I}_2$, noté E par la suite. Le spectre de RMN de E présente deux doublets.

En se plaçant dans le cadre de la statistique de Boltzmann, on établit que :

$$\frac{N_\alpha}{N_\beta} = \exp \frac{h \cdot \nu_0}{k_B \cdot T}$$

$$\text{soit : } \frac{N_\alpha}{N_\beta} = 1,000016, \text{ pour } \nu_0 = 100 \text{ MHz.}$$

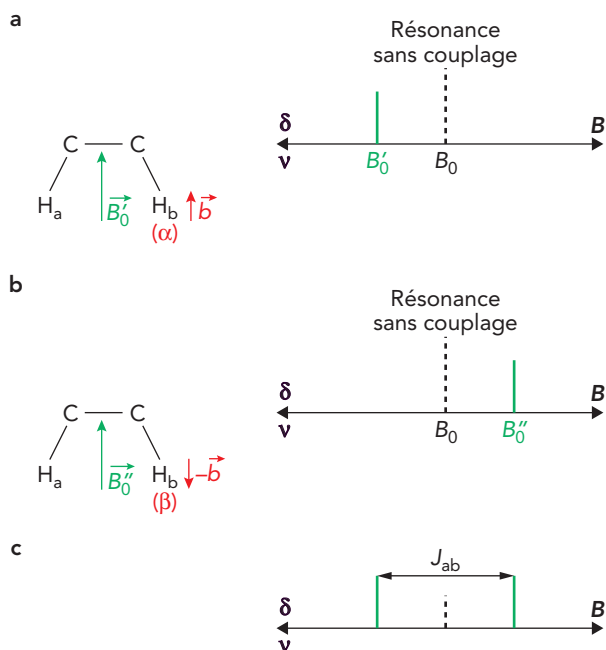
On peut donc considérer que la moitié des protons d'une molécule ont leur noyaux dans l'état α et l'autre moitié dans l'état β . Ainsi, H_a est environné d'environ 50 % de $\text{H}_b(\alpha)$ et de 50 % de $\text{H}_b(\beta)$; les noyaux se comportant comme des aimants, le champ subi par H_a n'est pas le même suivant la nature du H_b voisin.

Soit $\vec{b}$ le champ associé aux noyaux α et donc $-\vec{b}$ le champ associé aux noyaux β ; ces deux champs magnétiques sont colinéaires à $\vec{B}_0$, champ pour lequel il y aurait résonance s'il n'y avait pas couplage ($\vec{b}$ est parallèle à $\vec{B}_0$ et $-\vec{b}$ est antiparallèle à $\vec{B}_0$).

Si H_b est dans l'état α , le proton H_a résonne alors pour le champ $\vec{B}_0' + \vec{b}$. Comme $B_0' < B_0$, les protons H_a sont déblindés (doc. 9a).

Si H_b est dans l'état β , le proton H_a résonne alors pour le champ $\vec{B}_0'' - \vec{b}$. Comme $B_0'' > B_0$, les protons H_a sont blindés (doc. 9b).

Il apparaît alors un signal dédoublé (un *doublet*), d'égale intensité, ce qui justifie la nature symétrique du signal (doc. 9c). L'intervalle séparant les deux pics est appelé constante de couplage, on la note ici J_{ab} ; on l'exprime généralement en hertz (Hz) ; J_{ab} varie de 0 à 20 Hz.



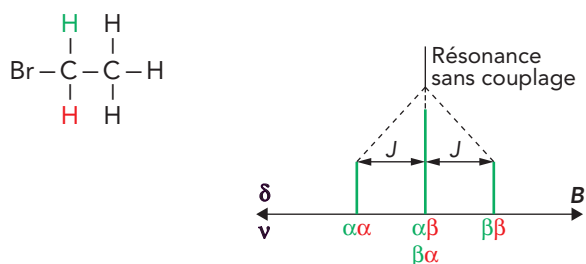
Doc. 9 Couplage spin-spin de deux protons. $H_b(\alpha)$ déblindé le proton H_a (a), $H_b(\beta)$ blindé le proton H_a (b), d'où le doublet observé (c).

Bien évidemment, on étudierait de même le dédoublement du signal de H_b par les protons H_a .

L'expérience montre que :

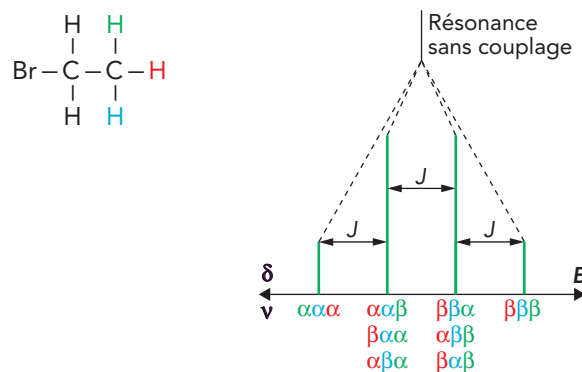
- le couplage spin-spin au premier ordre ne s'observe qu'entre atomes d'hydrogène portés par deux atomes de carbone adjacents (couplage vicinal) ou par le même atome de carbone (couplage géminé) si les deux protons ne sont pas équivalents (§ 3.5) ;
- les protons équivalents ne donnent pas lieu à un couplage spin-spin ;
- des protons « séparés » par un hétéroatome ne se couplent pas ;
- si H_a est couplé avec H_b , alors H_b est couplé avec H_a et alors, si un spectre présente un multiplet, il doit nécessairement en présenter un deuxième.

Le spectre du bromoéthane (voir le document 3, p. 100 du manuel) présente un triplet pour le groupe méthyle $-\text{CH}_3$ voisin du groupe méthylène $-\text{CH}_2-$. Ces résultats se retrouvent en considérant que les protons du groupe méthylène peuvent être tous les deux dans l'état α , tous les deux dans l'état β , l'un dans l'état α et l'autre dans l'état β ou inversement, ces quatre possibilités étant équiprobables. La multiplicité et l'intensité de chaque pic s'en déduit (**doc. 10**).



Doc. 10 Le signal du groupement méthyle du bromoéthane est un triplet d'intensité 1 2 1.

On explique de la même façon le quadruplet observé pour le groupe méthylène $-\text{CH}_2-$ voisin du groupe méthyle $-\text{CH}_3$ dans le bromoéthane (**doc. 11**).



Doc. 11 Le signal du groupe méthylène est un quadruplet d'intensité 1 3 3 1.

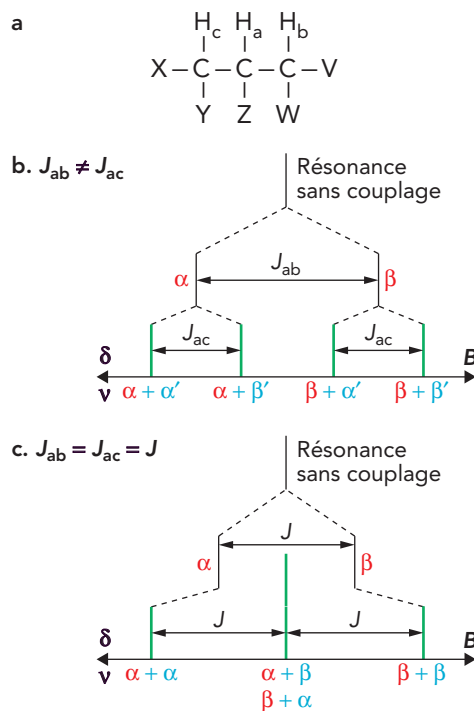
Ces exemples montrent que l'intensité de chaque pic d'un multiplet est donnée par le « triangle de Pascal » (1 ; 1 1 ; 1 2 1 ; 1 3 3 1 ; 1 4 6 4 1 ; etc.).

3.7 Couplages plus complexes

- La règle des $(n + 1)$ -uplets ne s'applique que si les déplacements δ_a de H_a et δ_b de H_b sont nettement distincts, soit :

$$\Delta\delta \gg J_{ab}, \text{ avec } \Delta\delta = |\delta_a - \delta_b|.$$

- L'interprétation du signal de protons participant à plusieurs couplages se fait par étapes. Soit un proton H_a , couplé avec un proton H_b et avec un proton H_c (**doc. 12a**). Le couplage de H_a avec H_b donne un doublet de constante J_{ab} ; ce doublet est alors scindé en deux lors du couplage avec H_c de constante J_{ac} ; plusieurs cas se présentent suivant les valeurs relatives de J_{ab} et J_{ac} (**doc. 12b et 12c**). Lorsque $J_{ab} = J_{ac}$, la règle des $(n + 1)$ -uplets s'applique, ce qui n'est pas le cas si $J_{ab} \neq J_{ac}$.

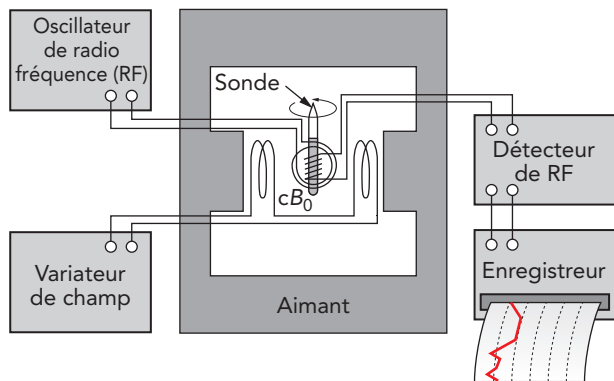


Doc. 12 Couplages multiples. La multiplicité du signal et l'intensité de chaque pic dépendent des constantes de couplage.

Lorsque le nombre et/ou l'intensité des pics n'est pas nettement défini, on parle de *massif non résolu*.

3.8 Quelques aspects pratiques

- Le principe de fonctionnement d'un spectromètre de RMN est présenté au **document 13**. L'échantillon à analyser (quelques milligrammes) est dissous dans un solvant qui n'absorbe pas dans les conditions d'étude (CCl_4 , $\text{C}_x\text{H}_y\text{Cl}_z$, etc.) mis dans un long tube de verre cylindrique de faible diamètre, soumis à une rotation qui assure l'homogénéité du champ dans le milieu.



Doc. 13 Représentation schématique des éléments essentiels d'un spectromètre de RMN.

- Pour des composés relativement acides ($\text{R}-\text{CO}_2\text{H}$, $\text{R}-\text{OH}$, $\text{Ar}-\text{OH}$, RNH_2 , etc.), l'agitation du mélange étudié avec de l'eau deutérée (eau lourde) conduit à la disparition dans le spectre de RMN du signal des protons acides **H** en raison de leur substitution par des atomes de deutérium.
- L'aire des signaux étant proportionnelle au nombre de protons qui résonnent pour un déplacement chimique donné, la RMN permet de doser un

mélange de deux ou plusieurs espèces. En effet, le pourcentage de chacune des espèces dans le mélange est proportionnel à l'aire relative à un proton pour chacune de ces espèces.

3.9 Exploitation d'un spectre de RMN

Quelle démarche suivre pour relier un spectre de RMN à la formule semi-développée d'une molécule organique donnée ?

On peut, au niveau d'une classe de Terminale S, proposer la démarche suivante :

- repérer éventuellement les signaux correspondant à un déplacement supérieur à 9 ppm ; ils peuvent être ceux de protons d'acide carboxylique ($\delta \approx 10-12$ ppm), d'aldéhyde ($\delta \approx 9-10$ ppm) ;
- repérer éventuellement les signaux correspondant à un déplacement de l'ordre de 7,5 ppm ; ils peuvent être ceux de protons d'un cycle aromatique ;
- si la courbe d'intégration est donnée, déterminer le nombre de protons résonnant pour chaque signal (voir dans l'exercice résolu 6, p. 103 du manuel) ;
- analyser la multiplicité de chaque signal, en déduire le nombre de ses protons voisins équivalents et les fragments correspondants (CH_3-CH_2- , $\text{CH}_3-\text{CH}-$, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$, etc.) ;
- assembler ces différents fragments en prenant en compte les autres données de l'énoncé (données de spectre infrarouge, formule brute, etc.) ;
- chercher les valeurs de déplacements chimiques caractéristiques dans les tables pour départager des isomères ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_3$ et $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, par exemple).

Bibliographie et sitographie

Bibliographie

- A. DURUPHTY (dir.), *Chimie 2^e année PC-PC**, Hachette, collection H Prépa, 2004.
- P. GRÉCIAS, *Chimie 2^e année PC-PC**, Tec&Doc, 2009.
- M. HESSE et al., *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Masson, 1997.

Sitographie

- <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/rmn.htm>
- http://www.uel-pcsm.education.fr/consultation/reference/chimie/spectro/rmn_h/index.htm
- <http://riodb.ibase.aist.go.jp> (Ce site donne, entre autres, les spectres IR, RMN de très nombreux composés organiques, choisir ENGLISH).

La relativité restreinte

Au début du XX^e siècle, les lois de l'électromagnétisme, développées par J. C. MAXWELL, posaient des problèmes non résolus. En effet, elles semblaient violer le principe de relativité, qui affirme que les lois physiques s'expriment de manière identique dans tous les référentiels inertiels (référentiels galiléens). Ce principe avait été initialement énoncé par GALILÉE pour les mouvements. Il ne posait pas de problème pour les lois de la mécanique de NEWTON, qui gardent bien la même forme dans tous les référentiels en mouvement de translation rectiligne uniforme les uns par rapport aux autres.

1 L'invariance des lois de la mécanique

Le mouvement d'un corps est relatif à un référentiel auquel sont liés un repère temporel et un repère spatial, c'est la relativité galiléenne. Lorsqu'un référentiel (R') se déplace à vitesse constante $\vec{v} = v \cdot \vec{i}$ par rapport à un autre référentiel (R), les coordonnées (x' ; y' ; z' ; t') d'un point M dans le référentiel (R') sont liées à ses coordonnées (x ; y ; z ; t) dans (R).

En supposant que les origines des repères coïncident à la date $t' = t = 0$, on a :

$$\begin{cases} x' = x - v \cdot t \\ y' = y \\ z' = z \end{cases} \text{ et } t' = t.$$

Ces relations correspondent à la transformation de Galilée. On peut noter que la transformation de Galilée considère l'espace comme relatif, mais pas le temps, qui est un paramètre indépendant du référentiel.

Ces relations peuvent être appliquées aux lois de Newton.

Par exemple, pour la deuxième loi, dans un référentiel d'inertie (R) (référentiel galiléen), quand un observateur mesure qu'un point matériel a une quantité de mouvement $\vec{p}$ dont la variation est $\frac{d\vec{p}}{dt}$, il peut relier la force résultante $\vec{F}$ appliquée à ce point et la variation de la quantité de mouvement par :

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

Si un autre observateur, lié à (R'), mesure pour ce même point une quantité de mouvement $\vec{p}'$, il attribuera une force $\vec{F}' = \frac{d\vec{p}'}{dt}$

$$\text{Or } \frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2x'}{dt^2}; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{d^2y'}{dt^2} \text{ et } \frac{d^2z}{dt^2} = \frac{d^2z'}{dt^2}$$

La masse m étant la même dans les deux référentiels, on en déduit :

$$\frac{d\vec{p}'}{dt} = \frac{d\vec{p}}{dt}$$

Finalement, on obtient :

$$\vec{F}' = \vec{F}$$

La force résultante est invariante, elle a la même valeur dans les deux référentiels.

La deuxième loi de Newton garde la même forme dans les deux référentiels, elle est invariante par changement de référentiel inercial, bien que la vitesse des corps par rapport à chacun de ces référentiels soit différente.

2 Les postulats de la relativité

2.1 Introduction

Pour concilier le principe de l'invariance des lois de la physique et les lois de l'électromagnétisme de J. C. MAXWELL, A. EINSTEIN énonce en 1905 les deux postulats de la relativité restreinte.

Pour cela, il dut faire un choix : soit la transformation de Galilée était valable et les lois de l'électromagnétisme devaient être reformulées pour devenir invariantes, soit les lois de l'électromagnétisme étaient valables et la transformation de Galilée devait être reformulée.

Les lois de l'électromagnétisme donnant par ailleurs de très bons résultats par rapport aux observations expérimentales, A. EINSTEIN reformula la transformation de Galilée et, par conséquent, les lois de la mécanique. Cependant, comme on le verra, cette reformulation permet de retrouver les résultats classiques pour les vitesses de faible valeur par rapport à celle de la lumière dans le vide.

2.2 Les postulats de la relativité restreinte

C'est à partir des deux postulats suivants qu'A. EINSTEIN a développé la théorie de la relativité restreinte :

► Principe de relativité

Les lois de la physique s'expriment de la même façon dans tous les référentiels inertiels. Elles sont invariantes.

► Principe de la constance de la vitesse de la lumière dans le vide

La vitesse de la lumière dans le vide a la même valeur dans tous les référentiels inertiels.

Remarque : Ces deux postulats ne sont valables que dans des référentiels inertiels. En 1916, A. EINSTEIN a élaboré la théorie de la relativité générale qui

concerne les référentiels en mouvements accélérés les uns par rapport aux autres.

3 Le vocabulaire de base de la relativité restreinte

3.1 Notion d'événement

En relativité restreinte, la notion d'**événement** est particulièrement importante. Un événement se produit en un point unique de l'espace et à un instant unique dans le temps.

Un événement peut être observé par plusieurs observateurs. Pour localiser précisément un événement, un observateur doit être muni d'une règle (repère d'espace) et d'une horloge (repère de temps). On associe donc un référentiel à chaque observateur.

Un événement ne peut être observé par un observateur que s'il se produit à proximité de cet observateur. Si un observateur s'intéresse à un événement qui se produit loin de lui, il ne peut pas en connaître la date précise, car la lumière a mis un certain temps pour voyager jusqu'à lui.

3.2 Temps propre et temps mesuré

Dans ce qui suit, on s'intéresse essentiellement à la durée séparant deux événements notés E_1 et E_2 . Dans un référentiel donné, les coordonnées de ces deux événements seront $(x_1; y_1; z_1; t_1)$ et $(x_2; y_2; z_2; t_2)$.

► Le référentiel dans lequel ces deux événements se produisent au même endroit sera appelé le **référentiel propre**. Dans ce référentiel, on aura donc $x_1 = x_2$, $y_1 = y_2$ et $z_1 = z_2$. Une horloge, fixe dans ce référentiel et située à proximité du lieu où se produisent ces deux événements, mesure la durée qui les sépare. Cette durée est appelée **durée propre**.

Le temps propre, ou durée propre, ΔT_0 est la durée séparant deux événements ayant lieu au même endroit dans un référentiel inertiel donné. Cette durée est mesurée par une horloge fixe dans ce référentiel et proche des deux événements.

► Lorsque la durée entre ces deux événements est mesurée dans un autre référentiel, en mouvement rectiligne uniforme par rapport au précédent, on parle de **durée mesurée**.

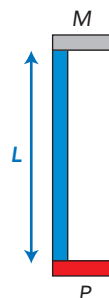
Le temps mesuré, ou durée mesurée, $\Delta T'$ est la durée séparant deux événements mesurée par des horloges fixes dans un référentiel inertiel en mouvement rectiligne uniforme par rapport au référentiel inertiel dans lequel on mesure le temps propre. Le temps mesuré est parfois appelé temps impropre.

Dans ce second référentiel, les deux événements ne se produisent pas au même endroit. Or, la date correspondant à chaque événement doit être déterminée par une horloge proche de l'événement. La durée mesurée est obtenue à l'aide de deux horloges synchronisées et fixes dans le référentiel en mouvement, chacune de ces horloges étant proche de l'endroit où se produit chaque événement dans le référentiel en mouvement.

3 La dilatation des temps (ou des durées)

4.1 Horloge de lumière

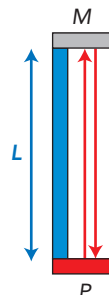
Pour établir la relation entre durée propre et durée mesurée, on utilise un dispositif appelé **horloge de lumière**. Un tel dispositif est constitué d'une barre de longueur L dont une extrémité comporte un émetteur et un détecteur de lumière, accolés en un point P . L'autre extrémité comporte un miroir en un point M (doc. 1). L'ensemble est placé dans une enceinte dans laquelle on fait le vide.



Doc. 1 Schématisation de l'horloge de lumière.

4.2 Durée propre

Lorsque ce dispositif fonctionne, une impulsion lumineuse est émise en P . Cette impulsion se propage jusqu'à M et revient à P après réflexion (doc. 2).



Doc. 2 Trajet de la lumière par rapport à l'horloge de lumière.

Les deux événements auxquels on s'intéresse sont l'émission de la lumière en P (événement E_1) et sa réception en P après un aller-retour via le point M (événement E_2).

Un référentiel (R') est lié à ce dispositif. Dans ce référentiel (R'), le dispositif est donc immobile et les deux événements se produisent au même endroit. Toute horloge fixe dans (R') et située à proximité de P permet de déterminer la **durée propre** ΔT_0 entre les deux événements.

Entre ces deux événements, la distance parcourue par la lumière lors de son aller-retour est :

$$PM + MP = 2L$$

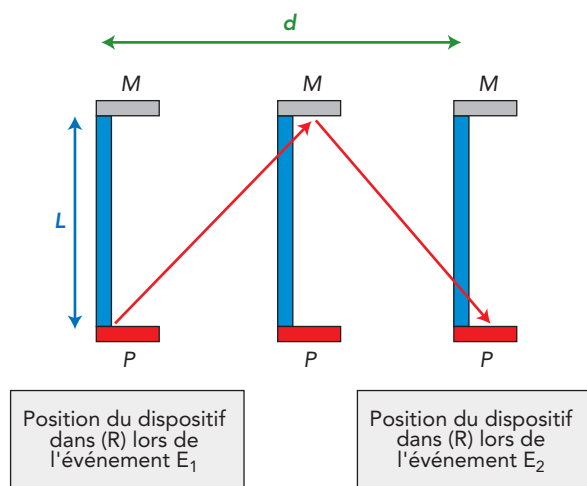
La valeur de la vitesse de la lumière dans le vide étant fixée à c , d'après l'un des postulats de la relativité restreinte, la durée propre est :

$$\Delta T_0 = \frac{2L}{c}$$

4.3 Durée mesurée

On suppose maintenant que le dispositif et le référentiel (R') qui lui est associé se déplacent conjointement avec un mouvement rectiligne et uniforme dans un autre référentiel noté (R). La vitesse $\vec{v}$ de déplacement est perpendiculaire à la barre de longueur L . Dans (R), la distance parcourue par la lumière entre les deux événements E_1 et E_2 est plus grande que celle entre ces deux événements mesurée dans (R') (**doc. 3**).

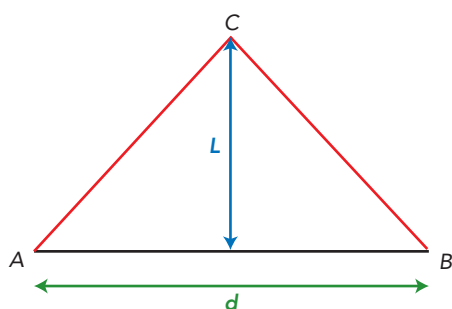
La durée entre E_1 et E_2 mesurée par des horloges synchronisées et fixes dans (R) sera la **durée mesurée** $\Delta T'$.



Doc. 3 Trajet de la lumière lorsque l'horloge de lumière est en mouvement dans (R).

Les échelles verticales et horizontales du schéma ne sont pas respectées pour la lisibilité de la figure.

Dans (R), le trajet suivi par la lumière permet de définir un triangle isocèle ABC, le point A étant le lieu de l'événement E_1 , le point B étant celui de l'événement E_2 et le point C étant celui de la réflexion de l'impulsion lumineuse sur le miroir (**doc. 4**).



Doc. 4 Le trajet suivi par la lumière permet de définir un triangle isocèle.

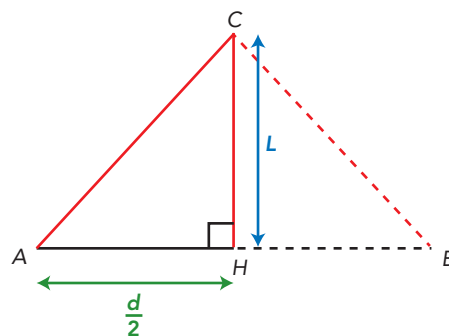
Les échelles verticales et horizontales du schéma ne sont pas respectées pour la lisibilité de la figure.

Le côté AB correspond à la distance d parcourue dans (R) par le dispositif entre E_1 et E_2 , donc pendant la durée mesurée $\Delta T'$.

Comme, dans (R), le dispositif se déplace à la vitesse de valeur constante v , on a :

$$d = v \cdot \Delta T'$$

En notant H le milieu de AB, le triangle AHC est rectangle en H (**doc. 5**).



Doc. 5 AHC est un triangle rectangle en H.

Les échelles verticales et horizontales du schéma ne sont pas respectées pour la lisibilité de la figure.

La longueur du côté HC de ce triangle rectangle est toujours égale à la longueur L de la barre séparant P et M :

$$L = \frac{c \cdot \Delta T_0}{2}$$

Le côté AH de ce triangle rectangle a pour longueur :

$$\frac{d}{2} = v \cdot \frac{\Delta T'}{2}$$

Le théorème de Pythagore permet alors de calculer le carré de la longueur du côté AC :

$$AC^2 = \left(\frac{c \cdot \Delta T_0}{2} \right)^2 + \left(v \cdot \frac{\Delta T'}{2} \right)^2$$

Dans (R), la distance AC est la distance parcourue par la lumière pendant la moitié de la durée mesurée $\Delta T'$. Comme la valeur de la vitesse de la lumière dans le vide est invariante, on a :

$$AC = c \cdot \frac{\Delta T'}{2}$$

Alors l'expression issue du théorème de Pythagore devient :

$$\left(\frac{c \cdot \Delta T'}{2} \right)^2 = \left(\frac{c \cdot \Delta T_0}{2} \right)^2 + \left(v \cdot \frac{\Delta T'}{2} \right)^2$$

Cela conduit à :

$$(c \cdot \Delta T')^2 = (c \cdot \Delta T_0)^2 + (v \cdot \Delta T')^2$$

$$\Delta T'^2 \cdot (c^2 - v^2) = c^2 \cdot \Delta T_0^2$$

$$\Delta T'^2 = \frac{c^2}{c^2 - v^2} \cdot \Delta T_0^2$$

$$\Delta T'^2 = \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \cdot \Delta T_0^2$$

On obtient finalement :

$$\Delta T' = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot \Delta T_0$$

4.4 Dilatation des temps (ou des durées)

Le facteur γ est défini par :

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

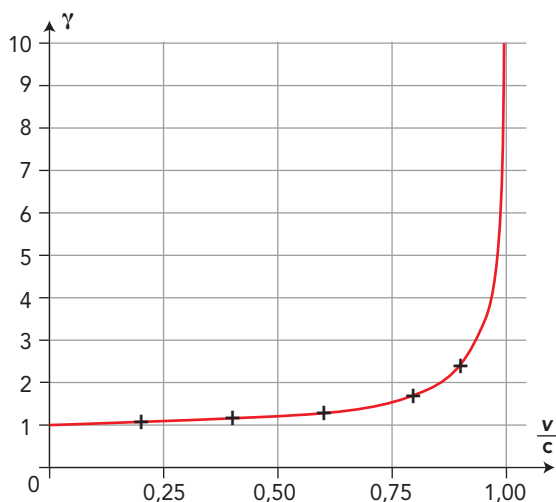
On a alors :

$$\Delta T' = \gamma \cdot \Delta T_0$$

C'est l'**équation de dilatation des temps** (ou des durées).

Ce facteur ne prend des valeurs réelles que si $v < c$. La valeur c de la vitesse de la lumière dans le vide est une valeur limite ne pouvant être dépassée.

La valeur de ce coefficient dépend du rapport $\frac{v}{c}$. Cette valeur est proche de 1 lorsque v est très inférieure à c . Elle devient significativement supérieure à 1 quand v est assez proche de c (**doc. 6**).



Doc. 6 Coefficient gamma en fonction de $\frac{v}{c}$.
Ce coefficient tend vers l'infini lorsque v tend vers c .

Comme γ est supérieur à 1, la durée mesurée est plus grande que la durée propre. Une horloge qui se déplace par rapport à un observateur bat donc plus lentement qu'une horloge immobile par rapport à cet observateur. Cela ne signifie pas que « la vitesse d'écoulement du temps dépend de la vitesse de l'observateur ». On ne peut pas parler de vitesse d'écoulement du temps, car une vitesse est une dérivée par rapport au temps. Parler d'une vitesse du temps supposerait qu'il y ait une variation du temps par rapport au temps, ce qui n'a pas de sens. Cela signifie simplement que, si une personne fait un voyage dans une fusée se déplaçant à grande vitesse, à son retour sa montre ne sera plus synchronisée avec celles des personnes restées au sol.

Remarque :

À faible vitesse, γ tend vers 1 et la durée mesurée tend vers la durée propre.

5 La contraction des longueurs

La longueur propre L_0 d'une tige est la longueur mesurée dans un référentiel (R') dans lequel cette tige est au repos.

On considère un autre référentiel (R) qui se déplace, dans la direction de la tige, à la vitesse constante $\vec{v}$ par rapport à (R'). Pour un observateur immobile dans (R), et donc en mouvement par rapport à la tige, la longueur mesurée L' de cette tige est inférieure à la longueur propre L_0 .

Les calculs montrent alors que :

$$L' = \frac{1}{\gamma} \cdot L_0$$

C'est l'équation de contraction des longueurs.

Un observateur en mouvement par rapport à un objet trouve que la longueur de cet objet, mesurée

dans la direction du mouvement, est plus courte que la longueur du même objet mesurée par un observateur immobile par rapport à l'objet.

Remarque 1 :

À faible vitesse, γ tend vers 1 et la longueur mesurée tend vers la longueur propre.

Remarque 2 :

Les distances mesurées perpendiculairement au déplacement ne sont pas affectées par la contraction des longueurs.

6 Quantité de mouvement et énergie relativistes

On considère une particule de masse m se déplaçant dans le vide à la vitesse $\vec{v}$.

6.1 Quantité de mouvement relativiste

En mécanique classique, la quantité de mouvement est donnée par :

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

En mécanique relativiste, la quantité de mouvement est donnée par :

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

La valeur de la quantité de mouvement relativiste est :

$$p = \gamma \cdot m \cdot v$$

Remarque 1 :

À faible vitesse, γ tend vers 1 et la quantité de mouvement relativiste tend vers la quantité de mouvement classique.

Remarque 2 :

La masse d'une particule est invariante par changement de référentiel inertiel ; elle ne dépend pas de la valeur de la vitesse. En revanche, la grandeur $I = \gamma \cdot m$ dépend de la valeur de la vitesse. Certains auteurs spécialistes de relativité recommandent d'appeler I le coefficient d'inertie.

6.2 Énergie cinétique relativiste

L'énergie cinétique relativiste a pour expression :

$$\mathcal{E}_c = (\gamma - 1) \cdot m \cdot c^2$$

Remarque :

À faible vitesse, γ tend vers 1, mais, pour retrouver l'expression classique de l'énergie cinétique, il faut utiliser un développement limité.

On a :

$$\mathcal{E}_c = (\gamma - 1) \cdot m \cdot c^2$$

et

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)^{-1/2} = \left(1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)^{-1/2}$$

À faible vitesse, v est très inférieure à c et $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ tend vers zéro.

Or, lorsque x tend vers zéro, on a :

$$(1 + x)^a \approx 1 + a \cdot x + \frac{a(a-1)}{2!} \cdot x^2 + \frac{a(a-1)(a-2)}{3!} \cdot x^3 + \frac{a(a-1)(a-2)(a-3)}{4!} \cdot x^4 + \dots$$

En posant $x = -\left(\frac{v}{c}\right)^2$ et $a = -\frac{1}{2}$, on peut donc écrire :

$$\gamma = \left(1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2\right)^{-1/2} \approx 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2 + \frac{3}{8}\left(\frac{v}{c}\right)^4 + \frac{5}{16}\left(\frac{v}{c}\right)^6 + \dots$$

En négligeant les termes de puissance supérieure à 2 par rapport aux deux premiers de l'expression précédente, on obtient :

$$\gamma \approx 1 + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2$$

L'énergie cinétique s'exprime alors par :

$$\mathcal{E}_c = \left(1 + \frac{1}{2}\left(\frac{v}{c}\right)^2 - 1\right) \cdot m \cdot c^2 = \frac{1}{2} \cdot m \cdot v^2$$

On retrouve bien l'expression classique de l'énergie cinétique.

6.3 Énergie de masse

L'un des résultats les plus connus de la relativité restreinte est l'équivalence masse énergie :

$$\mathcal{E}_0 = m \cdot c^2$$

Cette grandeur $\mathcal{E}_0$ est l'énergie de masse de la particule.

6.4 Énergie relativiste

On a vu que l'énergie cinétique relativiste a pour expression :

$$\mathcal{E}_c = (\gamma - 1) \cdot m \cdot c^2 = \gamma \cdot m \cdot c^2 - m \cdot c^2$$

On en déduit :

$$\gamma \cdot m \cdot c^2 = \mathcal{E}_c + m \cdot c^2$$

soit :

$$\gamma \cdot m \cdot c^2 = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_0$$

La grandeur $\gamma \cdot m \cdot c^2$ est l'énergie totale $\mathcal{E}$ de la particule. Elle est égale à la somme de son énergie cinétique et de son énergie de masse :

$$\mathcal{E} = \gamma \cdot m \cdot c^2$$

Il vient alors : $\mathcal{E} = \mathcal{E}_c + \mathcal{E}_0$

L'énergie totale peut être écrite en fonction de la quantité de mouvement. Pour cela, il faut élever au carré l'expression de $\mathcal{E}$:

$$\mathcal{E}^2 = \gamma^2 \cdot m^2 \cdot c^4$$

$$\mathcal{E}^2 = \gamma^2 \cdot m^2 \cdot c^2 \cdot c^2$$

$$\mathcal{E}^2 = \gamma^2 \cdot m^2 \cdot c^2 \cdot (c^2 - v^2 + v^2)$$

$$\mathcal{E}^2 = \gamma^2 \cdot m^2 \cdot c^2 \cdot (c^2 - v^2) + \gamma^2 \cdot m^2 \cdot c^2 \cdot v^2$$

Or, on a toujours :

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$$

ce qui conduit à :

$$\gamma^2 = \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}}$$

En remplaçant le premier γ dans l'expression de $\mathcal{E}^2$, il vient :

$$\mathcal{E}^2 = \frac{m^2 \cdot c^2 (c^2 - v^2)}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + \gamma^2 \cdot m^2 \cdot c^2 \cdot v^2$$

$$\mathcal{E}^2 = \frac{m^2 \cdot c^4 \left(1 - \frac{v^2}{c^2}\right)}{1 - \frac{v^2}{c^2}} + \gamma^2 \cdot m^2 \cdot c^2 \cdot v^2$$

$$\mathcal{E}^2 = m^2 \cdot c^4 + \gamma^2 \cdot m^2 \cdot c^2 \cdot v^2$$

Comme $p = \gamma \cdot m \cdot v$, il vient $p^2 = \gamma^2 \cdot m^2 \cdot v^2$.

On peut donc faire apparaître p dans l'expression de $\mathcal{E}^2$:

$$\mathcal{E}^2 = m^2 \cdot c^4 + p^2 \cdot c^2$$

Cela s'écrit aussi :

$$\mathcal{E}^2 - p^2 \cdot c^2 = m^2 \cdot c^4$$

La masse m et la valeur c de la vitesse de la lumière dans le vide étant invariantes, on en déduit que la quantité $\mathcal{E}^2 - p^2 \cdot c^2$ est aussi invariante par changement de référentiel inertiel.

7 Quelques conséquences pour le photon

7.1 Vitesse

À partir de l'expression de l'énergie relativiste, on peut écrire :

$$\frac{\mathcal{E}}{\gamma} = m \cdot c^2$$

La masse d'un photon étant nulle et c^2 n'étant pas infini, le rapport $\frac{\mathcal{E}}{\gamma}$ vaut zéro.

Un photon transportant une énergie non nulle, cela signifie que, pour un photon, γ est infini.

Pour que γ soit infini, il faut que la vitesse du photon soit égale à c .

7.2 Quantité de mouvement

On associe une radiation de fréquence ν et de longueur d'onde dans le vide λ à un photon d'énergie $\mathcal{E}$.

On a alors :

$$\mathcal{E} = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Comme sa masse est nulle, l'énergie du photon s'exprime aussi, d'après le paragraphe 6.4, par $\mathcal{E}^2 = p^2 \cdot c^2$ (car le terme $m^2 \cdot c^4$ est nul).

En combinant les deux équations, il vient :

$$\mathcal{E} = p \cdot c = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

ce qui conduit à :

$$p = \frac{h}{\lambda}$$

C'est la relation de de Broglie de la dualité onde-particule.

8 L'effet Doppler relativiste

8.1 Pourquoi un effet Doppler relativiste ?

Comme pour une onde mécanique, la fréquence d'une onde lumineuse est modifiée si la source s'approche ou s'éloigne d'un observateur. C'est l'effet Doppler.

Pour l'effet Doppler classique, valable pour les ondes mécaniques, la fréquence observée dépend de la vitesse de propagation de l'onde dans le milieu de propagation, de la vitesse de la source par rapport au milieu de propagation et de la vitesse de l'observateur par rapport au milieu de propagation.

Dans le cas de la lumière, la vitesse de propagation est la même par rapport à tout référentiel inertiel (postulat de la relativité restreinte). La détermination de la relation entre la fréquence de l'onde émise et

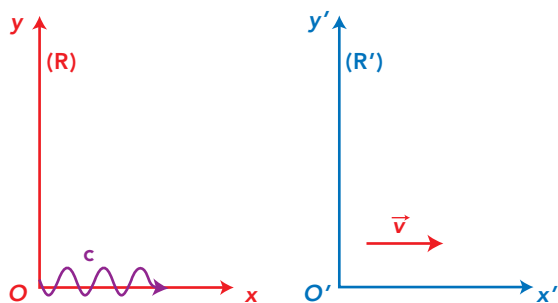
celle de l'onde perçue ne repose alors que sur la vitesse relative de la source par rapport à l'observateur.

8.2 L'effet Doppler relativiste

On considère une source lumineuse émettant une radiation de fréquence f_0 . Cette source est située à l'origine O d'un référentiel (R) . Pour un observateur situé en O' , la période de l'onde est une durée propre que l'on note habituellement ΔT_0 . C'est simplement la période T_0 de l'onde émise :

$$\Delta T_0 = T_0 = \frac{1}{f_0}$$

Un référentiel (R') se déplace à la vitesse $\vec{v} = v \cdot \vec{i}$ par rapport au référentiel (R) . Un observateur est situé en O' , origine du référentiel (R') (**doc. 7**).



Doc. 7 La source est à l'origine O du référentiel (R) . Elle émet de la lumière vers l'observateur situé sur l'origine O' du référentiel (R') .

Si un premier motif de l'onde est émis par la source lorsque O' coïncide avec O , le motif suivant est émis dans (R) à la date T_0 . L'observateur situé en O' perçoit dans (R') une durée $\Delta T'$ entre les deux émissions successives. C'est une durée mesurée :

$$\Delta T' = \gamma \cdot \Delta T_0$$

Pendant la durée $\Delta T'$, O' s'est déplacé dans (R) d'une distance :

$$d = v \cdot \Delta T' = v \cdot \gamma \cdot \Delta T_0$$

Si O' s'éloigne de O , le second motif met un temps supplémentaire $\Delta T_{\text{sup}} = \frac{d}{c} = \frac{v \cdot \gamma \cdot \Delta T_0}{c}$ pour atteindre O' .

Pour l'observateur situé en O' , la durée séparant la deuxième réception de la première est donc :

$$\Delta T' + \Delta T_{\text{sup}} = \gamma \cdot \Delta T_0 + \frac{v \cdot \gamma \cdot \Delta T_0}{c} = \left(1 + \frac{v}{c}\right) \cdot \gamma \cdot \Delta T_0$$

Cette durée est simplement la période T' perçue par l'observateur situé en O' .

Comme on a écrit précédemment que la durée ΔT_0 est la période T_0 de l'onde émise, on peut finalement écrire :

$$T' = \left(1 + \frac{v}{c}\right) \cdot \gamma \cdot T_0$$

Par ailleurs, le coefficient γ s'écrit :

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v}{c}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{v}{c}}}$$

Cela conduit à :

$$T' = \left(1 + \frac{v}{c}\right) \cdot \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v}{c}}} \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{v}{c}}} \cdot T_0$$

ce qui se simplifie en :

$$T' = \frac{\sqrt{1 + \frac{v}{c}}}{\sqrt{1 - \frac{v}{c}}} \cdot T_0 = \frac{\sqrt{c + v}}{\sqrt{c - v}} \cdot T_0$$

La fréquence est l'inverse de la période. La fréquence f' de l'onde perçue peut donc être exprimée en fonction de la fréquence f_0 de l'onde émise :

$$f' = \frac{\sqrt{c - v}}{\sqrt{c + v}} \cdot f_0$$

Cette expression a été obtenue pour un observateur et une source s'éloignant l'un de l'autre.

Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre, il suffit d'inverser les signes devant v :

Si l'observateur et la source s'éloignent l'un de l'autre :

$$f' = \frac{\sqrt{c - v}}{\sqrt{c + v}} \cdot f_0$$

Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre :

$$f' = \frac{\sqrt{c + v}}{\sqrt{c - v}} \cdot f_0$$

De plus, cette expression a été obtenue en considérant que la vitesse de déplacement de l'observateur par rapport à la source était parallèle à la direction d'observation. C'est l'effet Doppler longitudinal. La vitesse de déplacement correspondante est la vitesse radiale.

La relation $f' = \frac{\sqrt{c - v}}{\sqrt{c + v}} \cdot f_0$ permet de connaître la valeur de la vitesse radiale d'éloignement entre l'observateur et la source. Pour cela, il faut commencer par l'élever au carré :

$$f'^2 = \frac{c - v}{c + v} \cdot f_0^2$$

Cela conduit à :

$$(c + v) \cdot f'^2 = (c - v) \cdot f_0^2$$

$$c \cdot f'^2 + v \cdot f'^2 = c \cdot f_0^2 - v \cdot f_0^2$$

On obtient finalement :

$$v = \frac{f_0^2 - f'^2}{f_0^2 + f'^2} \cdot c$$

$$v = \frac{\frac{f_0^2}{f'^2} - 1}{\frac{f_0^2}{f'^2} + 1} \cdot c$$

$$v = \frac{\left(\frac{f_0}{f'}\right)^2 - 1}{\left(\frac{f_0}{f'}\right)^2 + 1} \cdot c$$

Comme précédemment, cette relation a été établie pour un observateur et une source qui s'éloignent l'un de l'autre.

Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre, il suffit d'inverser le signe devant v . Cela revient à inverser les deux termes de la soustraction au numérateur :

Si l'observateur et la source s'éloignent l'un de l'autre :

$$v = \frac{f_0^2 - f'^2}{f_0^2 + f'^2} \cdot c$$

Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre :

$$v = \frac{f'^2 - f_0^2}{f_0^2 + f'^2} \cdot c$$

8.3 Longueurs d'onde des radiations d'un spectre

Le spectre de la lumière émise par une étoile et perçue sur Terre est souvent gradué en longueur d'onde dans le vide.

La longueur d'onde est liée à la fréquence par :

$$f = \frac{c}{\lambda}$$

Pour l'onde émise, on a donc :

$$f_0 = \frac{c}{\lambda_0}$$

Pour l'onde perçue, on a :

$$f' = \frac{c}{\lambda'}$$

On peut donc exprimer la longueur d'onde de l'onde perçue en fonction de la longueur d'onde de l'onde émise. Pour cela, il faut repartir de la relation précédente entre les fréquences :

$$f' = \frac{\sqrt{c-v}}{\sqrt{c+v}} \cdot f_0$$

Cela permet d'écrire :

$$\frac{c}{\lambda'} = \frac{\sqrt{c-v}}{\sqrt{c+v}} \cdot \frac{c}{\lambda_0}$$

On obtient ainsi :

$$\lambda' = \frac{\sqrt{c+v}}{\sqrt{c-v}} \cdot \lambda_0$$

Comme précédemment, cette relation a été établie pour un observateur et une source qui s'éloignent l'un de l'autre.

Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre, il suffit d'inverser le signe devant v :

Si l'observateur et la source s'éloignent l'un de l'autre :	Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre :
$\lambda' = \frac{\sqrt{c+v}}{\sqrt{c-v}} \cdot \lambda_0$	$\lambda' = \frac{\sqrt{c-v}}{\sqrt{c+v}} \cdot \lambda_0$

La relation $\lambda' = \frac{\sqrt{c+v}}{\sqrt{c-v}} \cdot \lambda_0$ permet de connaître la valeur de la vitesse radiale d'éloignement entre l'observateur et la source. Pour cela, il faut commencer par l'élever au carré :

$$\lambda'^2 = \frac{c+v}{c-v} \cdot \lambda_0^2$$

Cela conduit à :

$$(c-v) \cdot \lambda'^2 = (c+v) \cdot \lambda_0^2$$

$$c \cdot \lambda'^2 - v \cdot \lambda'^2 = c \cdot \lambda_0^2 + v \cdot \lambda_0^2$$

On obtient finalement :

$$v = \frac{\lambda'^2 - \lambda_0^2}{\lambda'^2 + \lambda_0^2} \cdot c$$

$$v = \frac{\frac{\lambda'^2}{\lambda_0^2} - 1}{\frac{\lambda'^2}{\lambda_0^2} + 1} \cdot c$$

$$v = \frac{\left(\frac{\lambda'}{\lambda_0}\right)^2 - 1}{\left(\frac{\lambda'}{\lambda_0}\right)^2 + 1} \cdot c$$

Comme précédemment, cette relation a été établie pour un observateur et une source qui s'éloignent l'un de l'autre.

Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre, il suffit d'inverser le signe devant v . Cela revient à inverser les deux termes de la soustraction au numérateur :

Si l'observateur et la source s'éloignent l'un de l'autre :	Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre :
$v = \frac{\lambda'^2 - \lambda_0^2}{\lambda'^2 + \lambda_0^2} \cdot c$	$v = \frac{\lambda_0^2 - \lambda'^2}{\lambda'^2 + \lambda_0^2} \cdot c$

8.4 Cas des faibles valeurs de vitesses de déplacement

8.4.a. Fréquence et valeur de la vitesse

La fréquence perçue s'écrit aussi :

$$f' = \frac{\sqrt{c-v}}{\sqrt{c+v}} \cdot f_0$$

$$f' = \frac{\sqrt{1 - \frac{v}{c}}}{\sqrt{1 + \frac{v}{c}}} \cdot f_0$$

$$f' = \left(1 - \frac{v}{c}\right)^{1/2} \cdot \left(1 + \frac{v}{c}\right)^{-1/2} \cdot f_0$$

Lorsque la valeur de la vitesse relative de l'observateur par rapport à la source est faible devant la valeur de la vitesse de la lumière dans le vide, on peut réécrire l'expression précédente.

Or, lorsque x tend vers zéro, on a :

$$(1+x)^a \approx 1 + a \cdot x + \frac{a(a-1)}{2!} \cdot x^2 + \frac{a(a-1)(a-2)}{3!} \cdot x^3 + \frac{a(a-1)(a-2)(a-3)}{4!} \cdot x^4 + \dots$$

Dans ce cas ($v \ll c$, donc $\frac{v}{c}$ tend vers zéro), l'expression de la fréquence perçue devient donc :

$$f' \approx \left(1 - \frac{v}{2c}\right) \cdot \left(1 + \frac{v}{2c}\right) \cdot f_0$$

$$f' \approx \left(1 - \frac{v}{c} + \left(\frac{v}{2c}\right)^2\right) \cdot f_0$$

En négligeant le terme $\left(\frac{v}{c}\right)^2$ qui est très inférieur à $\frac{v}{2c}$ on peut alors écrire :

$$f' \approx \left(1 - \frac{v}{c}\right) \cdot f_0 = \frac{c-v}{c} \cdot f_0$$

Cette relation permet aussi de connaître la valeur de la vitesse radiale d'éloignement :

$$c \cdot f' \approx (c-v) \cdot f_0$$

On obtient ainsi :

$$v \approx \frac{f_0 - f'}{f_0} \cdot c$$

Comme précédemment, ces relations ont été établies pour un observateur et une source qui s'éloignent l'un de l'autre.

Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre, il suffit d'inverser le signe devant v :

Si l'observateur et la source s'éloignent l'un de l'autre :	Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre :
$f' \approx \frac{c-v}{c} \cdot f_0$	$f' \approx \frac{c+v}{c} \cdot f_0$
$v \approx \frac{f_0 - f'}{f_0} \cdot c$	$v \approx \frac{f' - f_0}{f_0} \cdot c$

8.4.b. Longueur d'onde et valeur de la vitesse

L'expression précédente de la longueur d'onde de l'onde perçue est :

$$\lambda' = \frac{\sqrt{c+v}}{\sqrt{c-v}} \cdot \lambda_0$$

Elle s'écrit aussi :

$$\lambda' = \frac{\sqrt{c+v} \cdot \sqrt{c+v}}{\sqrt{c-v} \cdot \sqrt{c+v}} \cdot \lambda_0$$

$$\lambda' = \frac{c+v}{\sqrt{c^2-v^2}} \cdot \lambda_0$$

$$\lambda' = \frac{1 + \frac{v}{c}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot \lambda_0$$

Lorsque v est très inférieure à c , le terme $\frac{v^2}{c^2}$ est négligeable devant 1. On a alors :

$$\lambda' \approx \left(1 + \frac{v}{c}\right) \cdot \lambda_0$$

ce qui s'écrit aussi :

$$\lambda' \approx \frac{c+v}{c} \cdot \lambda_0$$

Cette relation permet aussi de connaître la valeur de la vitesse radiale d'éloignement :

$$c \cdot \lambda' \approx (c+v) \cdot \lambda_0$$

On obtient ainsi :

$$v \approx \frac{\lambda' - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot c$$

Comme précédemment, ces relations ont été établies pour un observateur et une source qui s'éloignent l'un de l'autre.

Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre, il suffit d'inverser le signe devant v :

Si l'observateur et la source s'éloignent l'un de l'autre :	Si l'observateur et la source se rapprochent l'un de l'autre :
$\lambda' \approx \left(1 + \frac{v}{c}\right) \cdot \lambda_0$	$\lambda' \approx \left(1 - \frac{v}{c}\right) \cdot \lambda_0$
$v \approx \frac{\lambda' - \lambda_0}{\lambda_0} \cdot c$	$v \approx \frac{\lambda_0 - \lambda'}{\lambda_0} \cdot c$

9 Diagramme d'espace-temps (diagramme de Minkowski)

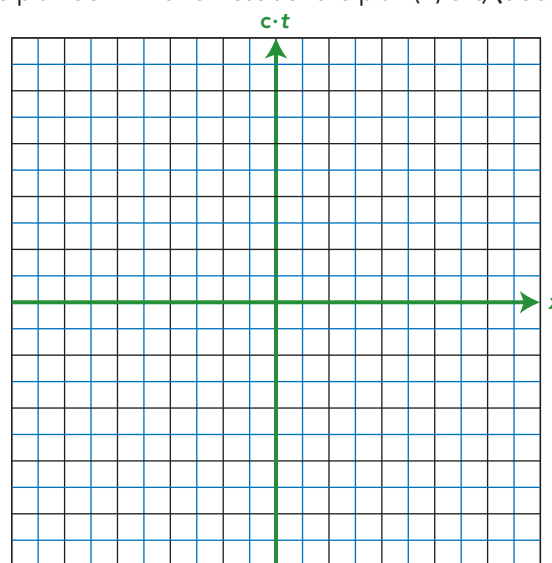
Au début du xx^e siècle, Herman MINKOWSKI, mathématicien et physicien allemand, a développé la notion de diagramme espace-temps, notamment afin de faciliter la compréhension de la relativité restreinte.

9.1 Diagramme d'espace-temps

On a vu précédemment qu'un événement se produit en un point unique de l'espace et à un instant unique dans le temps. Dans un référentiel (R), il est repéré par ses quatre coordonnées (x ; y ; z ; t). L'espace-temps est un espace à quatre dimensions.

Lors d'un mouvement de translation rectiligne dans un référentiel (R), on peut repérer un événement par deux coordonnées (x ; t). Pour cela, il faut orienter l'axe (Ox) dans la direction du mouvement. Un diagramme d'espace-temps, appelé diagramme de Minkowski, permet de repérer cet événement. Ce diagramme utilise un repère orthonormé dans lequel on représente la **coordonnée spatiale x en abscisse**, et la **coordonnée temporelle $c \cdot t$ en ordonnée**, c étant la valeur de la vitesse de la lumière dans le vide. La représentation de $c \cdot t$ plutôt que de t en ordonnée permet d'avoir deux grandeurs de même dimension sur chacun des axes.

Le plan de Minkowski est donc le plan (x ; $c \cdot t$) (**doc. 8**).



Doc. 8 Le plan de Minkowski correspondant au référentiel (R).

Dans ce diagramme, les objets en mouvement sont repérés par un point qui se déplace de bas en haut au fur et à mesure que le temps s'écoule, car l'axe $c \cdot t$ est orienté vers le haut.

9.2 Ligne d'univers

Dans ce diagramme, la trajectoire d'un objet est appelée ligne d'univers.

- Une particule immobile dans (R) a une coordonnée x constante. Sa ligne d'univers est une droite parallèle à $c \cdot t$.
- Dans (R), une particule se déplaçant dans le sens de l'axe (Ox) à la vitesse de valeur v a une coordonnée x donnée par :

$$x = v \cdot t + x_0$$

Si son abscisse initiale est nulle, on a alors :

$$x = v \cdot t$$

ce qui s'écrit aussi :

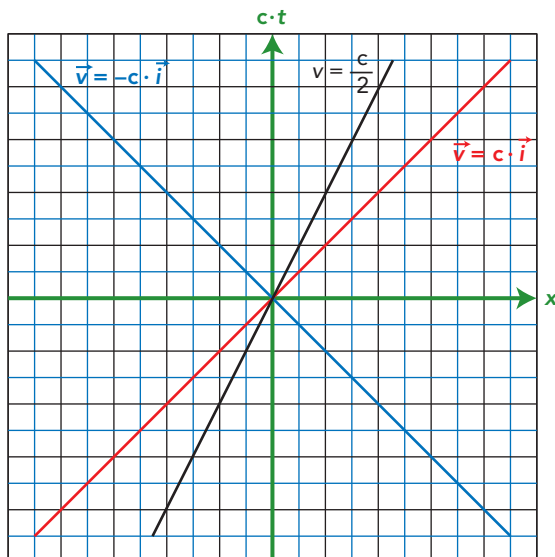
$$x = \frac{v}{c} \cdot c \cdot t$$

Dans le plan de Minkowski, sa ligne d'univers a pour équation :

$$c \cdot t = \frac{c}{v} \cdot x$$

C'est une droite de coefficient directeur $\frac{c}{v} \geq 1$.

- Une particule se déplaçant en sens inverse par rapport à l'axe aura une ligne d'univers d'équation $c \cdot t = -\frac{c}{v} \cdot x$. Dans ce cas, sa ligne d'univers est une droite de coefficient directeur $-\frac{c}{v} \leq -1$.
- Un photon se déplace à la vitesse de valeur $v = c$. Sa ligne d'univers a pour équation $c \cdot t = \pm x$. La ligne d'univers d'un photon est une droite de coefficient directeur ± 1 , donc une droite inclinée à $\pm 45^\circ$ par rapport à l'axe des abscisses (**doc. 9**).



Doc. 9 Exemples de ligne d'univers dans un diagramme de Minkowski correspondant au référentiel (R). Les droites rouge et bleue sont les lignes d'univers de photons.

9.3 Changement de référentiel et diagramme de Minkowski

Comme précédemment, on considère un référentiel (R') en mouvement rectiligne uniforme à la vitesse $\vec{v} = v \cdot \vec{i}$ par rapport au référentiel (R) ($v > 0$). On suppose que les origines O et O' de ces deux référentiels coïncident à l'origine des dates ($t' = t = 0$).

9.3.a. Axe des temps

Dans (R), en raison de la nature du mouvement de (R'), l'abscisse x de l'origine O' de (R') est donnée par $x = v \cdot t$.

On multiplie chaque membre de cette égalité par c :

$$c \cdot x = c \cdot v \cdot t$$

On obtient alors l'équation de la ligne d'univers de O' dans (R) :

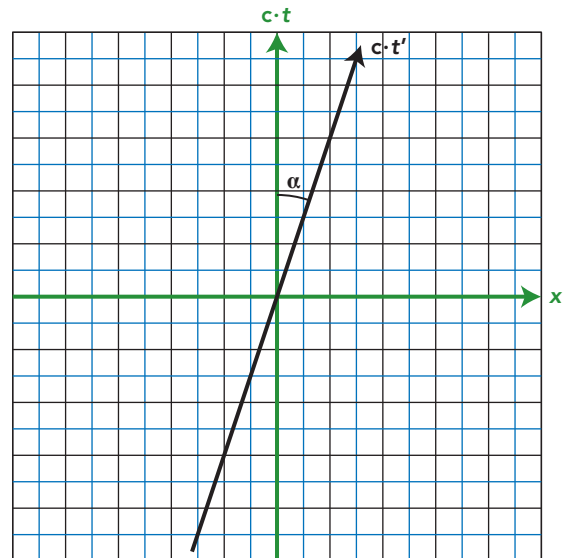
$$c \cdot t = \frac{c}{v} \cdot x$$

C'est une droite de coefficient directeur $\frac{c}{v} > 1$. Elle correspond à l'ensemble des positions occupées par O' dans (R). Elle est inclinée par rapport à l'axe des ordonnées $c \cdot t$ d'un angle α défini par sa tangente, qui est égale à l'inverse du coefficient directeur de cette droite :

$$\tan \alpha = \frac{v}{c}$$

Dans (R'), l'abscisse x' de O' est nulle, car O' est l'origine de (R'). Un événement se produisant en O' à la date t' aura donc des coordonnées (0 ; c · t') dans (R'). Dans (R), la ligne d'univers de O', dont l'équation est $c \cdot t = \frac{c}{v} \cdot x$, correspond à l'ensemble des événements

qui se produisent en O' à différentes dates t'. Cette ligne d'univers est donc l'axe des temps $c \cdot t'$ du diagramme de Minkowski du référentiel (R') (**doc. 10**).



Doc. 10 L'axe des temps de (R') est incliné d'un angle α par rapport à celui de (R).

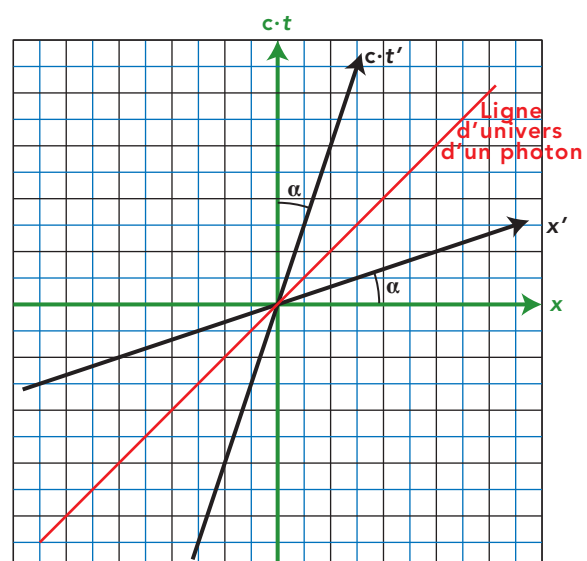
9.3.b. Axe des abscisses

La vitesse de la lumière a la même valeur dans (R) et dans (R') (postulat de la relativité).

On a vu que, dans (R), la ligne d'univers d'un photon a pour équation $c \cdot t = \pm x$. Dans (R'), cette équation doit donc être $c \cdot t' = \pm x'$.

De plus, la ligne d'univers d'équation $c \cdot t = x$ dans (R) est la bissectrice des axes orientés du diagramme de (R). La ligne d'univers d'équation $c \cdot t' = x'$ doit donc également être une bissectrice des axes orientés du diagramme de (R').

L'axe des abscisses de (R') est donc symétrique de l'axe des temps de (R') par rapport à la ligne d'univers d'équation $c \cdot t = x$ dans (R) ou $c \cdot t' = x'$ dans (R') (**doc. 11**).



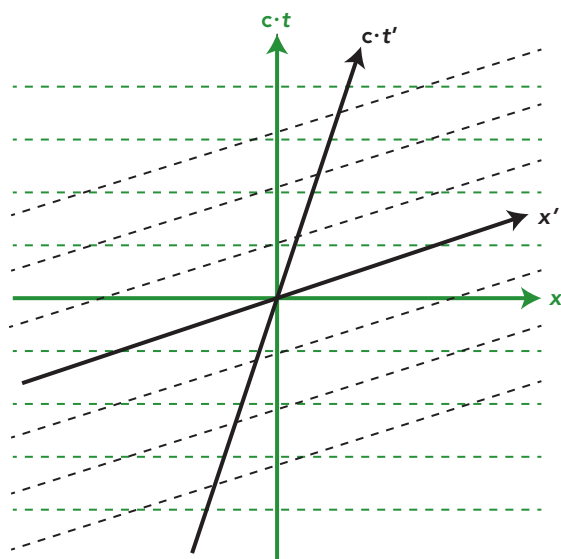
Doc. 11 Les axes de (R) (en vert) sont symétriques l'un de l'autre par rapport à la ligne d'univers d'un photon. Il en est de même pour les axes de (R') (en noir).

9.4 Simultanéité, relativité du temps et diagramme de Minkowski

Les événements qui se produisent dans (R) à la date $t = 0$ sont situés sur la droite d'équation $c \cdot t = 0$. Cela correspond à l'axe des abscisses de (R). Ceux qui se produisent dans (R') à la date $t' = 0$ sont situés sur la droite d'équation $c \cdot t' = 0$. Cela correspond à l'axe des abscisses de (R').

Plus généralement, les événements simultanés dans (R) sont situés sur des droites parallèles à l'axe des abscisses de (R). Ceux simultanés dans (R') sont sur des droites parallèles à l'axe des abscisses de (R') (**doc. 12**).

Sur le diagramme de Minkowski, des événements simultanés dans un référentiel sont repérés par deux points situés sur la même droite parallèle à l'axe des abscisses de ce référentiel.



Doc. 12 Quelques lignes de simultanéité dans (R) (en vert) et dans (R') (en noir). Dans un référentiel donné, les événements simultanés sont situés sur la même droite de simultanéité.

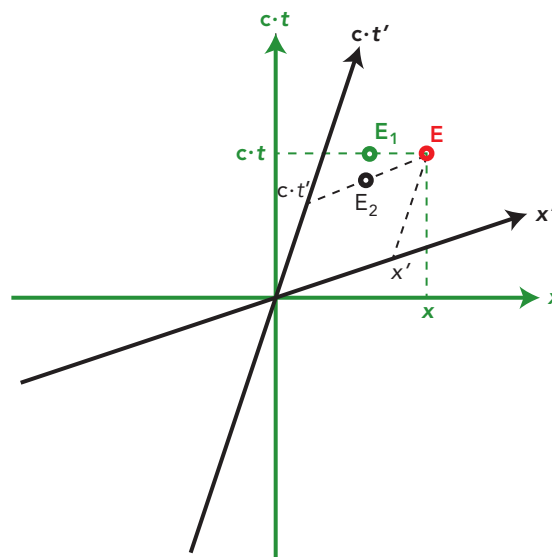
Cela illustre la relativité de simultanéité : deux événements peuvent être simultanés pour un observateur et non simultanés pour un autre observateur.

Dans (R) et dans (R'), un même événement E a des coordonnées différentes : $(x; c \cdot t)$ dans (R) et $(x'; c \cdot t')$ dans (R').

Dans (R), cet événement E est simultané d'un autre événement E_1 de coordonnées $(x_1; c \cdot t)$.

Dans (R'), cet événement E est simultané d'un autre événement E_2 de coordonnées $(x'_2; c \cdot t')$.

Les événements E_1 et E_2 ne sont pas simultanés, ni dans (R) ni dans (R') puisque les points représentatifs de ces deux événements ne sont communs à aucune droite de simultanéité, ni dans (R) ni dans (R') (**doc. 13**).



Doc. 13 Relativité de la simultanéité. E_1 est simultané de E dans (R), mais pas dans (R'). E_2 est simultané de E dans (R'), mais pas dans (R).

9.5 Dilatation des temps et diagramme de Minkowski

9.5.a. Marche des horloges

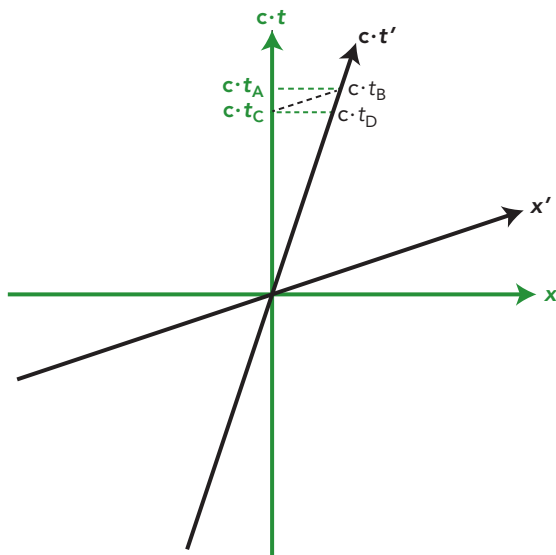
Selon la théorie de la relativité restreinte, une horloge qui se déplace par rapport à un observateur bat plus lentement qu'une horloge immobile par rapport à cet observateur.

On considère une horloge H fixe dans un référentiel (R) et une horloge H' fixe dans un référentiel (R'). Si le référentiel (R') est en mouvement par rapport à (R), alors H' se déplace par rapport à H. Dans ce cas, un observateur lié à (R) voit l'horloge H' battre plus lentement que H.

Réciproquement, on peut aussi considérer que H se déplace par rapport à H'. Dans ce cas, un observateur lié à (R') voit l'horloge H battre plus lentement que H'.

Ces observations semblent paradoxales. Elles peuvent être visualisées sur un diagramme de Minkowski (**doc. 14**). Pour cela, on considère deux événements se produisant en O, origine de (R). Le premier se produit à la date $t = t' = 0$. Un observateur A situé au point O mesure dans (R) la durée t_A séparant ces deux événements. Cette durée est égale à la durée t_B qui serait mesurée dans (R'). Si les deux événements se produisent maintenant dans (R') et sont séparés de t_B , un observateur situé en O observera dans (R) une durée t_C entre ces deux événements. Le **document 14** montre que $t_C < t_A$. Un observateur situé en O peut donc en conclure que le temps s'écoule plus lentement dans (R') que dans (R).

De même, pour une durée t_C dans (R), la durée simultanée est t_D dans (R') et $t_D < t_B$. Un observateur situé en O' peut donc en conclure que le temps s'écoule plus lentement dans (R) que dans (R').



Doc. 14 Chacun des observateurs considère que le temps passe plus lentement dans l'autre référentiel.

Cela permet donc de visualiser le fait qu'une horloge qui se déplace par rapport à un observateur bat plus lentement qu'une horloge immobile par rapport à cet observateur.

9.5.b. Échelles des axes

Pour exploiter davantage les diagrammes de Minkowski, il faut comparer les échelles de représentations des axes de (R) et (R') : x et x' d'une part, $c \cdot t$ et $c \cdot t'$ d'autre part.

Pour cela, on considère, dans (R'), un événement E qui se produit en O' à la date $t'_0 = 0$ et un événement E_1 qui se produit en O' à la date t'_1 . La durée qui sépare ces deux événements, $t'_1 - t'_0 = t'_1$, est mesurée par une horloge fixe en O' ; c'est une durée propre, que l'on note T_0 . Lorsque l'événement E_1 se produit, l'horloge fixe en O' affiche la date $t' = T_0$. Dans le diagramme de Minkowski, les coordonnées de O' sont alors ($x' = 0$; $c \cdot t' = c \cdot T_0$).

Comme précédemment, on considère que le référentiel (R') est en mouvement rectiligne uniforme à la vitesse $\vec{v} = v \cdot \vec{i}$ par rapport au référentiel (R) ($v > 0$). On suppose que les origines O et O' de ces deux référentiels coïncident à l'origine des dates ($t' = t = 0$).

On cherche dans (R) les coordonnées (x ; $c \cdot t$) de O' lorsqu'il s'est écoulé dans (R') la durée T_0 .

Dans (R), la vitesse de déplacement de (R') permet d'écrire $x = v \cdot t$. On en déduit $v = \frac{x}{t}$.

Par ailleurs, la durée t est une durée mesurée dans (R) ; elle est liée à la durée propre T_0 par l'équation de dilatation des durées : $t = \gamma \cdot T_0$.

On a donc :

$$t = \gamma \cdot T_0 = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \cdot T_0$$

En élevant au carré, on obtient :

$$t^2 = \frac{1}{1 - \frac{v^2}{c^2}} \cdot T_0^2$$

Puis, en remplaçant v par $\frac{x}{t}$:

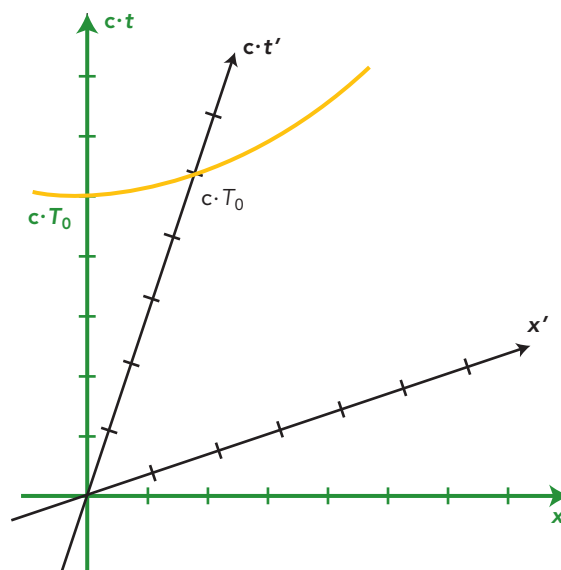
$$t^2 = \frac{1}{1 - \frac{x^2}{c^2 \cdot t^2}} \cdot T_0^2$$

ce qui conduit à :

$$(c \cdot t)^2 - x^2 = (c \cdot T_0)^2$$

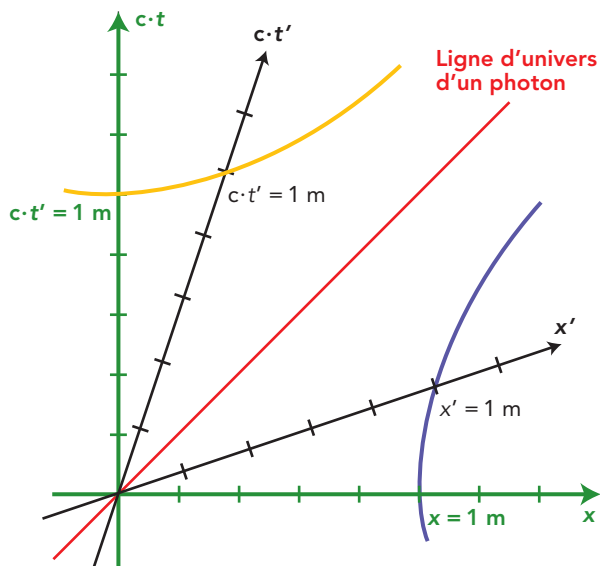
C'est l'équation d'une hyperbole dont les asymptotes ont pour équation $c \cdot t = x$ et $c \cdot t = -x$. Ces asymptotes sont perpendiculaires entre elles et correspondent aux lignes d'univers des photons. Le sommet de cette hyperbole a pour coordonnées (0 ; $c \cdot T_0$) dans (R).

Au bout d'une durée T_0 mesurée dans (R'), l'origine O' de (R') se trouve sur cette hyperbole. Sa position est déterminée par la valeur de la vitesse v , car cette vitesse définit l'inclinaison de l'axe des temps de (R'). Les intersections de cette hyperbole avec les axes $c \cdot t$ (dans (R)) et $c \cdot t'$ (dans (R')) fournissent les échelles de ces axes (**doc. 15**).



Doc. 15 La durée propre T_0 séparant deux événements se produisant à l'origine de (R') décrit dans (R) une branche d'hyperbole lorsque v varie. Les intersections de cette hyperbole avec les axes $c \cdot t$ et $c \cdot t'$ fournissent les échelles de ces axes.

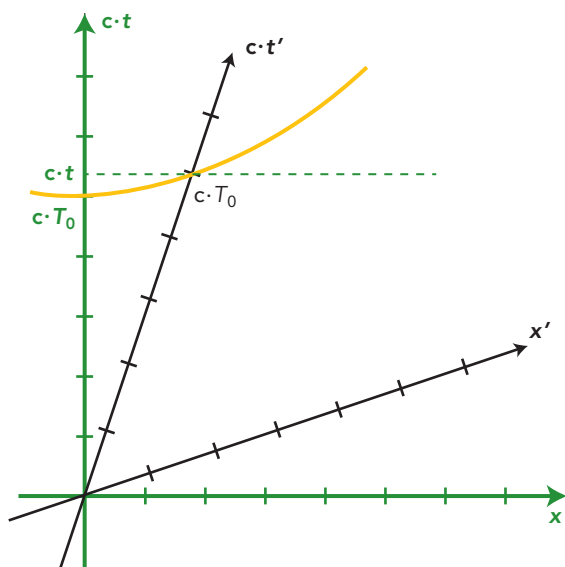
Comme pour les axes, la correspondance entre l'échelle des temps et l'échelle des longueurs est obtenue par symétrie par rapport à la ligne d'univers d'équation $c \cdot t = x$ (**doc. 16**).



Doc. 16 Exemple de correspondance des échelles.

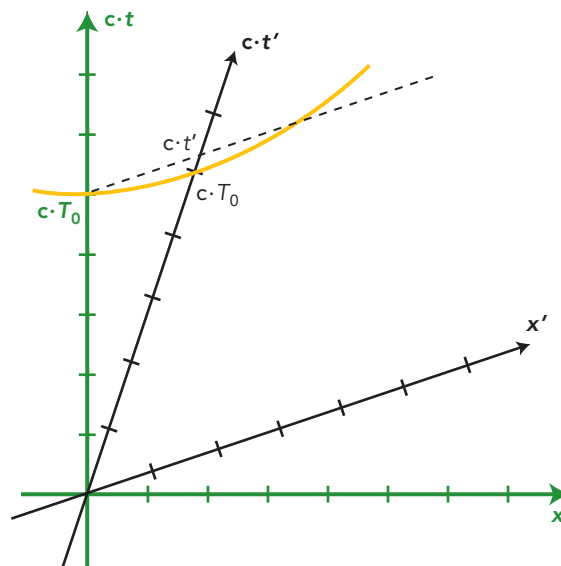
9.5.c. Dilatation des temps (et des durées)

La durée propre T_0 mesurée dans (R') entre les événements précédents E et E_1 se produisant en O' est inférieure à la durée t mesurée dans (R). Cela peut être mis en évidence sur un diagramme de Minkowski, où l'on peut voir que, dans (R), on a $t > T_0$ (doc. 17). Il y a **dilatation des durées**.



Doc. 17 La durée t mesurée dans (R) est supérieure à la durée propre T_0 mesurée dans (R'), car $c \cdot t > c \cdot T_0$.

Réciproquement, si T_0 est la durée propre séparant deux événements se produisant en O , la durée t' mesurée dans (R') sera supérieure à T_0 (doc. 18). Il y a aussi **dilatation des durées**.



Doc. 18 La durée t' mesurée dans (R') est supérieure à la durée propre T_0 mesurée dans (R), car $c \cdot t' > c \cdot T_0$.

9.6 Effet Doppler et diagramme de Minkowski

On suppose qu'un signal électromagnétique périodique constitué d'une série de « tops » est émis depuis l'origine O' du référentiel (R') et on note T_0 sa période dans (R'). Dans le diagramme de Minkowski, on peut représenter les deux lignes d'univers des photons émis à chaque « top ».

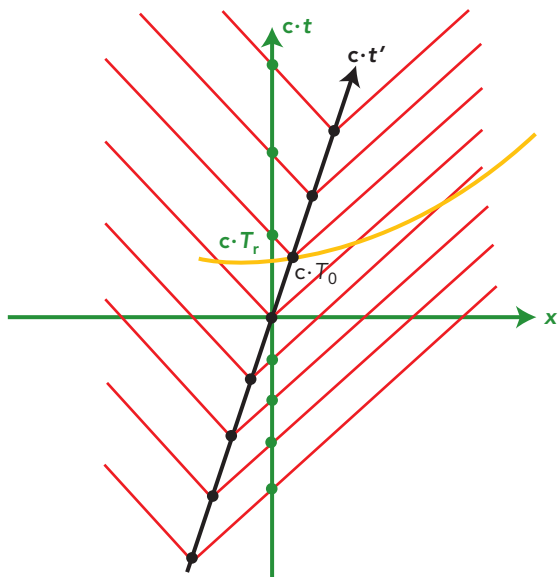
On suppose, comme précédemment, que les origines des référentiels coïncident à la date $t' = t = 0$ et que le référentiel (R') est en mouvement rectiligne uniforme à la vitesse $\vec{v} = v \cdot \vec{i}$ par rapport au référentiel (R) ($v > 0$). Les « tops » sont reçus en O , origine du référentiel (R).

Sur le diagramme suivant (doc. 19), les « tops émis » en O' sont représentés par des points noirs équidistants séparés d'une durée T_0 sur l'axe $c \cdot t'$. Les « tops » reçus en O sont représentés par des points verts sur l'axe $c \cdot t$. On peut voir que, lorsque O' se rapproche de O ($t < 0$), la durée T_r séparant deux réceptions consécutives est petite, alors que, lorsque O' s'éloigne de O ($t > 0$), la durée T_r séparant deux réceptions consécutives est grande.

En superposant l'hyperbole d'équation :

$$(c \cdot t)^2 - x^2 = (c \cdot T_0)^2$$

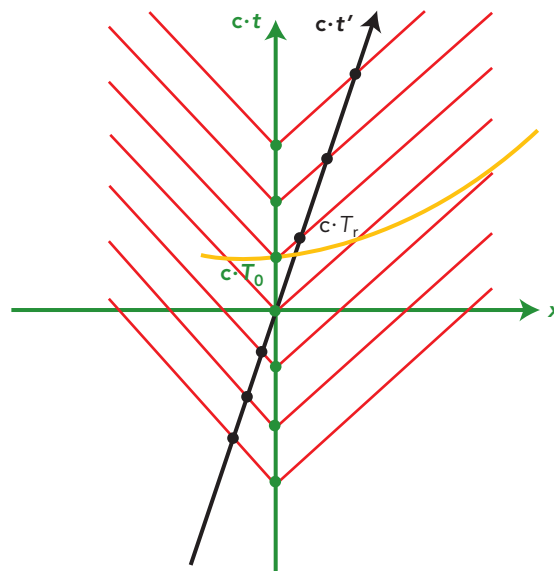
utilisée pour obtenir les échelles sur l'axe des temps, on montre que $T_r < T_0$ lors de l'approche et $T_r > T_0$ lors de l'éloignement. En passant à la fréquence, on a alors $f_r > f_0$ lors de l'approche et $f_r < f_0$ lors de l'éloignement.



Doc. 19 Effet Doppler. Le signal est émis périodiquement de O' (points noirs équidistants); la période perçue en O dépend du mouvement relatif de O' par rapport à O .

De la même manière, si les « tops » sont émis de O avec une période T_0 mesurée dans (R) et sont reçus en O' avec une période T_r mesurée dans (R') , on a

encore $T_r < T_0$ lors de l'approche et $T_r > T_0$ lors de l'éloignement (**doc. 20**). Cela conduit encore à $f_r > f_0$ lors de l'approche et $f_r < f_0$ lors de l'éloignement.



Doc. 20 Effet Doppler. Le signal est émis périodiquement de O (points verts équidistants); la période perçue en O' dépend du mouvement relatif de O' par rapport à O .

Évaluation des incertitudes de mesure

En sciences expérimentales, il n'existe pas de mesures exactes : celles-ci sont toujours entachées d'erreurs plus ou moins importantes selon le protocole, la qualité des instruments de mesure ou le rôle de l'opérateur.

Évaluer l'incertitude sur une mesure est souvent un processus complexe, mais il s'agit d'une étape essentielle dans la détermination de la valeur mesurée.

Mesurer une grandeur, c'est rechercher une valeur de cette grandeur et lui associer une incertitude afin d'évaluer la qualité de la mesure.

Les termes de vocabulaire et les méthodes exposés ci-dessous sont ceux préconisés par l'AFNOR (Association française de normalisation), notamment dans la norme **NF ENV 13005 d'août 1999 Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure** [1]. Cette norme est issue d'un travail du Bureau international des poids et mesures (BIPM). Le document correspondant, intitulé *Évaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure* [2], est disponible sur le site Internet du BIPM.

Un autre document du BIPM, intitulé *Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)* [3] pourra aussi être consulté avec profit.

1 Mesures et erreurs de mesures

1.1 Définitions de base

- Le **mesurande** est la grandeur à mesurer ; c'est, par exemple, une masse, un volume, une durée, etc.
- Le **mesurage** est l'ensemble des opérations permettant de déterminer expérimentalement l'intervalle de valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à la grandeur mesurée. Le terme mesurage est préféré à celui de mesure, car le mot « mesure » a de nombreux sens dans la langue française.
- La **valeur mesurée**, ou résultat d'un mesurage, est la valeur attribuée à un mesurande suite à un mesurage.
- La **valeur vraie** d'un mesurande est la valeur que l'on obtiendrait si le mesurage était parfait. Un mesurage n'étant jamais parfait, cette valeur est toujours inconnue.
- L'**erreur de mesure** est l'écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie. Par définition, cette erreur est inconnue puisque la valeur vraie est inconnue.

Une liste plus complète de termes de vocabulaire est présentée à la fin de ce document.

1.2 Erreurs de mesure

► Deux types d'erreurs

Les erreurs de mesures peuvent être dues à l'instrument de mesure, à l'opérateur ou à la variabilité de la grandeur mesurée. On distingue deux types d'erreurs de mesures.

• L'erreur de mesure aléatoire

Lorsqu'un même opérateur répète plusieurs fois, dans les mêmes conditions, le mesurage d'un même mesurande, les valeurs mesurées peuvent être différentes. On parle alors d'**erreur de mesure aléatoire**. Cette dispersion des valeurs mesurées est due à la qualité du mesurage réalisé par l'opérateur et/ou à la qualité de l'instrument de mesure.

Si on effectue, dans les mêmes conditions, un nombre infini de mesurages, le meilleur estimateur de la valeur du mesurande est la moyenne $\bar{m}$ de toutes les valeurs mesurées.

Une valeur mesurée m est en général différente de $\bar{m}$. L'erreur aléatoire est alors la différence $E_{Ra} = m - \bar{m}$. En pratique, on ne peut faire qu'un nombre fini de mesurages. Par conséquent, il est uniquement possible de déterminer une estimation de l'erreur aléatoire.

• L'erreur de mesure systématique

Un appareil défectueux, mal étalonné ou utilisé incorrectement conduit à des valeurs mesurées proches les unes des autres, mais éloignées de la valeur vraie. On parle alors d'**erreur de mesure systématique**.

Si la valeur vraie est m_{vrai} , l'erreur systématique est $E_{Rs} = \bar{m} - m_{vrai}$. Par définition, m_{vrai} est inconnue. De plus, il est impossible de faire un nombre infini de mesurages pour déterminer correctement $\bar{m}$. Par conséquent, il est uniquement possible de déterminer une estimation de l'erreur systématique.

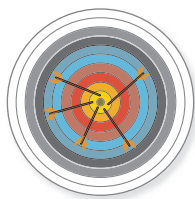
► Détermination de l'erreur de mesure

Lors d'un mesurage donnant la valeur mesurée m , l'**erreur de mesure** est :

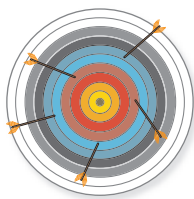
$$E_R = m - m_{vrai} = m - \bar{m} + \bar{m} - m_{vrai} = E_{Ra} + E_{Rs}$$

La détermination de l'erreur de mesure nécessite de prendre en compte les deux composantes précédentes. Celles-ci peuvent être plus ou moins importantes.

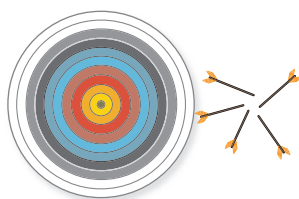
Par exemple, si la valeur vraie est au centre de la cible et si les flèches représentent des valeurs mesurées :



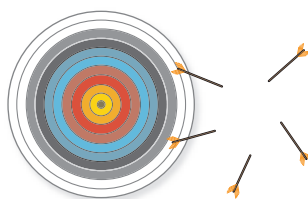
Tous les impacts sont proches du centre de la cible : les erreurs aléatoires et systématiques sont faibles.



Les impacts sont éloignés du centre de la cible, mais centrés, en moyenne, sur le centre de la cible : les erreurs aléatoires sont importantes, mais les erreurs systématiques sont faibles.



Les impacts sont groupés, mais loin du centre : les erreurs aléatoires sont faibles, mais les erreurs systématiques sont importantes.



Les impacts sont étalés et loin du centre : les erreurs aléatoires et systématiques sont importantes.

2 Incertitude de mesure

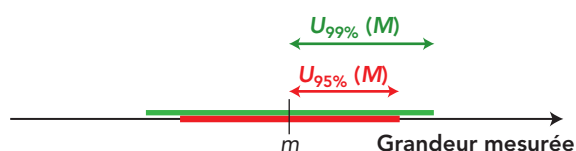
- L'**incertitude de mesure**, ou incertitude du résultat d'un mesurage, est la valeur, associée au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande. L'incertitude de mesure est donc une **estimation de l'erreur de mesure**.

Conformément à la norme NF ENV 13005, l'**incertitude de mesure est notée U** . La notation U vient de l'anglais « *uncertainty* ».

L'ancienne notation Δ pour l'incertitude ne correspond pas aux normes internationales actuelles.

- L'**intervalle de confiance** est un intervalle dans lequel la valeur vraie a de grandes chances de se trouver. Cet intervalle est centré sur la valeur mesurée, notée m .

En général, la largeur de cet intervalle est choisie pour avoir 95 % ou 99 % de chance de trouver la valeur vraie à l'intérieur. Pour un même mesurage, le second intervalle (correspondant à un niveau de confiance de 99 %, en vert sur le schéma ci-dessous) sera plus large que le premier (correspondant à un niveau de confiance de 95 %, en rouge sur le schéma ci-dessous).



La qualité de la mesure est d'autant meilleure que l'incertitude associée est petite et donc que l'intervalle de confiance est étroit.

Remarque : la notion d'intervalle de confiance est vue en mathématiques en classe de Seconde.

- Suivant la méthode utilisée pour effectuer le calcul d'une incertitude de mesure, on peut classer cette incertitude dans l'un des deux types ci-dessous :

- Une **incertitude de type A** est évaluée par des méthodes statistiques qui mettent en jeu la **moyenne** et l'**écart-type**. Elle est issue de l'exploitation d'un nombre important de valeurs mesurées.

- Une **incertitude de type B** est évaluée par d'autres méthodes. Elle correspond en général à une mesure unique. Sa détermination n'est pas simple, car il faut prendre en compte toutes les sources d'erreurs ou, au préalable, avoir identifié les sources d'erreurs les plus importantes.

- L'**incertitude-type** est une incertitude de mesure exprimée sous la forme d'un écart-type. L'**incertitude-type est notée u** .

- Lorsque les sources d'incertitudes sont multiples, on estime l'incertitude-type pour chacune d'entre elles, puis on calcule une **incertitude-type composée** qui peut prendre en compte des évaluations de type A et de type B.

3 Évaluation d'une incertitude de type A (incertitude de répétabilité)

3.1 Incertitude-type

Lorsqu'un même manipulateur réalise plusieurs fois le mesurage d'un même mesurande M , dans les mêmes conditions expérimentales, il peut trouver des résultats fluctuants. Il en est de même pour des manipulateurs différents réalisant simultanément la même mesure avec du matériel similaire. Dans ce cas, on utilise des notions de statistiques (moyenne et écart-type) pour analyser les résultats.

Pour une série de n mesures indépendantes donnant des valeurs mesurées m_k :

- la valeur retenue comme **valeur mesurée** est la **moyenne $\bar{m}$** de toutes les valeurs mesurées :

$$\bar{m} = \frac{\sum_{k=1}^n m_k}{n}$$

- l'**écart-type expérimental σ_{n-1}** de la série de mesures est :

$$\sigma_{n-1} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (m_k - \bar{m})^2}{n-1}}$$

Cet écart-type permet d'évaluer l'**incertitude-type $u(M)$** :

$$u(M) = \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

Plus le nombre n de mesures indépendantes est grand, plus l'incertitude-type est petite.

3.2 Incertitude élargie

- Dans la pratique, on ne peut réaliser qu'un nombre limité de mesurages. Pour prendre en compte ce nombre limité, on multiplie l'incertitude-type par un facteur k appelé **facteur d'élargissement**. On définit ainsi une **incertitude élargie**, appelée **incertitude de répétabilité** et notée U .

L'incertitude de répétabilité est donc :

$$U(M) = k \cdot u(M) = k \cdot \frac{\sigma_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

- Dans l'hypothèse où toute erreur systématique a été écartée et où les diverses valeurs mesurées sont

réparties selon une loi gaussienne, le coefficient d'élargissement k , associé à un niveau de confiance donné et au nombre n de mesures, est donné par la loi de Student. Le tableau ci-dessous donne les valeurs de k pour des niveaux de confiance de 95 % et 99 % et pour des nombres n de mesurages courants.

Ce tableau montre que :

- pour un même nombre n de mesures, plus le niveau de confiance est grand et plus k est grand ;
- pour un même niveau de confiance, plus le nombre n de mesures indépendantes est grand et plus k est petit.

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	14	16	18	20
$k_{95\%}$	12,7	4,30	3,18	2,78	2,57	2,45	2,37	2,31	2,26	2,20	2,16	2,13	2,11	2,09
$k_{99\%}$	63,7	9,93	5,84	4,60	4,03	3,71	3,50	3,36	3,25	3,11	3,01	2,95	2,90	2,86

4 Évaluation d'une incertitude de type B (incertitude sur une mesure unique)

4.1 Incertitude-type et incertitude élargie

L'évaluation d'une incertitude de type B nécessite de rechercher les sources d'erreur et d'évaluer l'incertitude associée à chaque source. La précision de l'appareil de mesure, la façon dont il est utilisé et la qualité du mesurage sont à prendre en compte dans la détermination de cette incertitude.

Des considérations statistiques sur la répartition de l'erreur de mesure conduisent à l'obtention d'une incertitude-type u pour les situations les plus courantes.

Pour les incertitudes de type B, la norme considère que l'incertitude de mesure à prendre en compte est l'incertitude élargie $U = k \cdot u$. Pour un niveau de confiance de 95 %, elle est obtenue avec un facteur d'élargissement $k = 2$; celle pour 99 % est obtenue avec $k = 3$.

Dans les situations présentées ci-dessous, l'incertitude élargie est indiquée pour un niveau de confiance de 95 % ($k = 2$).

4.2 Exemple pour la lecture sur une échelle graduée

Lorsque la mesure est obtenue par lecture sur une échelle ou un cadran, une étude statistique de la répartition des valeurs possibles entre les graduations qui encadrent la valeur lue permet d'estimer que l'incertitude-type de lecture est :

$$u_{\text{lecture}} = \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}}$$

L'incertitude élargie, pour un niveau de confiance de 95 %, est donc :

$$U_{\text{lecture}} = 2 \times \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}}$$

Par exemple, avec un thermomètre gradué en degré Celsius, l'incertitude de lecture sur une température T est :

$$U_{\text{lecture}}(T) = 2 \times \frac{1}{\sqrt{12}} = 0,58 \text{ }^{\circ}\text{C}.$$

4.3 Exemple pour une double lecture

Lorsque la mesure nécessite une double lecture, les erreurs de lecture peuvent se cumuler ; elles peuvent aussi se compenser, totalement ou partiellement. Pour une double lecture, on a :

$$u_{\text{double lecture}} = \sqrt{2(u_{\text{lecture}})^2} = \sqrt{2} u_{\text{lecture}}$$

Pour un niveau de confiance de 95 %, l'incertitude à prendre en compte est alors :

$$U_{\text{double lecture}} = 2 \times \sqrt{2} u_{\text{lecture}} = \sqrt{2} U_{\text{lecture}}$$

$$U_{\text{double lecture}} = \sqrt{2} \times 2 \times \frac{1 \text{ graduation}}{\sqrt{12}}$$

Par exemple, avec une règle graduée en millimètres, l'incertitude de lecture sur une distance d est :

$$U_{\text{double lecture}}(d) = \sqrt{2} \times 2 \times \frac{1}{\sqrt{12}} = 0,8 \text{ mm}.$$

En pratique, cette incertitude est souvent arrondie à 1 mm.

Un autre exemple peut être donné pour une lecture sur un oscilloscope.

Deux lectures sont nécessaires pour déterminer la valeur de la période d'une tension. Chaque lecture est réalisée sur une échelle graduée en cinquième de division. L'incertitude liée à la double lecture est :

$$U_{\text{double lecture}} = \sqrt{2} \times 2 \times \frac{0,2}{\sqrt{12}} = 0,163 \text{ DIV}.$$

Si la base de temps est réglée sur 5 ms/DIV, l'incertitude de lecture sur la valeur mesurée de la période est :

$$U_{\text{double lecture}}(T) = 5 \times 0,163 = 0,82 \text{ ms}.$$

En pratique, cette incertitude est souvent arrondie à 1 ms.

4.4 Exemple pour l'utilisation d'un appareil de tolérance donnée

Lorsque la mesure est obtenue avec un appareil pour lequel le constructeur indique la tolérance t (notée $\pm t$), une étude statistique de la répartition des valeurs possibles autour de la valeur lue permet d'estimer que l'incertitude-type liée à la tolérance de cet appareil est :

$$u_{\text{tolérance}} = \frac{t}{\sqrt{3}}$$

Pour un niveau de confiance de 95 %, l'incertitude à prendre en compte est alors :

$$U_{\text{tolérance}} = 2 \times \frac{t}{\sqrt{3}}$$

Par exemple, avec une fiole jaugée de tolérance $\pm 0,05$ mL, l'incertitude sur le volume V liée à l'instrument est :

$$U_{\text{tolérance}}(V) = 2 \times \frac{0,05}{\sqrt{3}} = 0,058 \text{ mL.}$$

4.5 Exemple pour l'utilisation d'un appareil numérique

Lorsque la mesure est obtenue par lecture d'un appareil à affichage numérique, l'incertitude à prendre en compte ne dépend que des caractéristiques de l'appareil. Généralement la notice indique la « précision » p de l'appareil, le plus souvent par un pourcentage de la valeur lue sur l'écran et par un certain nombre de digit.

L'incertitude-type liée à la précision de cet appareil est :

$$u_{\text{précision}} = \frac{p}{\sqrt{3}}$$

Pour un niveau de confiance de 95 %, l'incertitude à prendre en compte est alors :

$$U_{\text{précision}} = 2 \times \frac{p}{\sqrt{3}}$$

Par exemple, avec un ampèremètre affichant 1,62 mA et dont la notice indique pour l'incertitude (3 % de la valeur lue + 1 digit), l'incertitude sur l'intensité I est :

$$U(I) = 2 \times \frac{\frac{3}{100} \times 1,62 + 0,01}{\sqrt{3}} = 0,12 \text{ mA.}$$

5 Incertitudes composées

Dans certains cas complexes, il faut souvent combiner les méthodes de type A et de type B pour obtenir une meilleure évaluation de l'incertitude. On a alors, pour une grandeur G (mesurande) :

$$U(G) = \sqrt{(U_A(G))^2 + (U_B(G))^2}$$

6 Propagation des incertitudes

Lorsqu'une grandeur G se déduit d'autres grandeurs par un calcul, l'incertitude sur G se déduit des incertitudes sur les autres grandeurs.

6.1 Cas d'une somme ou d'une différence

Une grandeur G peut être la somme ou la différence de deux autres grandeurs **indépendantes** G_1 et G_2 . On a alors $G = G_1 + G_2$ ou $G = G_1 - G_2$.

Dans ces deux cas, l'incertitude $U(G)$ est donnée par :

$$U(G) = \sqrt{(U(G_1))^2 + (U(G_2))^2}$$

On parle parfois de somme quadratique des incertitudes pour ce type de calcul.

6.2 Cas d'un produit ou d'un quotient

Une grandeur G peut être le produit ou le quotient de deux autres grandeurs **indépendantes** G_1 et G_2 .

On a alors $G = G_1 \times G_2$ ou $G = \frac{G_1}{G_2}$.

Dans ces deux cas, l'incertitude $U(G)$ est donnée par :

$$U(G) = G \sqrt{\left(\frac{U(G_1)}{G_1}\right)^2 + \left(\frac{U(G_2)}{G_2}\right)^2}$$

Cela revient à écrire :

$$\frac{U(G)}{G} = \sqrt{\left(\frac{U(G_1)}{G_1}\right)^2 + \left(\frac{U(G_2)}{G_2}\right)^2}$$

On parle parfois de somme quadratique des incertitudes relatives pour ce type de calcul.

6.3 Cas d'une multiplication par un nombre exact

Une grandeur G peut être obtenue à partir d'une grandeur G_1 multipliée par un nombre exact A . On a alors $G = A \times G_1$.

Dans ce cas, l'incertitude $U(G)$ est donnée par :

$$U(G) = A \times U(G_1)$$

Remarque importante : ce résultat n'est pas le même que celui obtenu pour une somme, car, dans ce cas, les grandeurs ne sont pas indépendantes.

Par exemple, si $G = G_1 + G_1 = 2 G_1$, alors l'expression correcte de $U(G)$ est donnée par la formule relative à une multiplication par un nombre exact :

$$U(G) = 2 U(G_1)$$

En considérant G comme la somme $G_1 + G_1$ de grandeurs indépendantes, on arriverait à une incertitude $U(G) = \sqrt{(U(G_1))^2 + (U(G_1))^2} = \sqrt{2} U(G_1)$; cette expression n'est pas correcte, car la somme effectuée n'est pas une somme de grandeurs indépendantes.

6.4 Cas d'une puissance

Une grandeur G peut être obtenue à partir d'une autre grandeur élevée à une puissance n . On a alors :

$$G = G_1^n$$

Dans ce cas, l'incertitude $U(G)$ est donnée par :

$$U(G) = n \cdot G_1 \cdot \frac{U(G_1)}{G_1} = n \cdot G_1^{n-1} \cdot U(G_1)$$

Remarque importante : ce résultat n'est pas le même que celui obtenu pour une multiplication, car, dans ce cas, les grandeurs ne sont pas indépendantes.

Par exemple, si $G = G_1 \times G_1 = G_1^2$, alors l'expression correcte de $U(G)$ est donnée par la formule relative à une puissance (avec ici $n = 2$) : $U(G) = 2 G_1 \cdot U(G_1)$.

En considérant G comme le produit $G_1 \times G_1$ de grandeurs indépendantes, on arriverait à une incertitude :

$$U(G) = G \cdot \sqrt{\left(\frac{U(G_1)}{G_1}\right)^2 + \left(\frac{U(G_1)}{G_1}\right)^2} = \sqrt{2} G_1 \cdot U(G_1)$$

Cette expression n'est pas correcte, car le produit effectué n'est pas un produit de grandeurs indépendantes.

6.5 Cas général

Si une grandeur G est une fonction de grandeurs $G_1, G_2, \text{ etc.}$ **indépendantes les unes des autres**, alors l'incertitude sur G se déduit des incertitudes sur $G_1, G_2, \text{ etc.}$ en utilisant l'expression ci-dessous qui fait intervenir les dérivées partielles de G par rapport à $G_1, G_2, \text{ etc.}$:

$$U(G) = G \cdot \sqrt{\left(\frac{\partial G}{\partial G_1} U(G_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial G_2} U(G_2)\right)^2 + \dots}$$

6.6 Remarque sur l'usage des sommes quadratiques

Les « anciens » calculs d'incertitudes conduisaient à une somme des incertitudes ou des incertitudes relatives. Cette technique correspondait à une majoration excessive des incertitudes.

En effet, pour l'incertitude sur une somme, on calculait la somme des incertitudes.

Par exemple, si $G = G_1 + G_2$ ou $G = G_1 - G_2$, avec les notations anciennes, on avait alors :

$$\Delta(G) = \Delta(G_1) + \Delta(G_2)$$

De même, pour l'incertitude sur un produit, on calculait la somme des incertitudes relatives.

Par exemple, si $G = G_1 \times G_2$ ou $G = \frac{G_1}{G_2}$, avec les notations anciennes, on avait :

$$\frac{\Delta(G)}{G} = \frac{\Delta(G_1)}{G_1} + \frac{\Delta(G_2)}{G_2}$$

Ces calculs correspondent aux cas où les incertitudes sur chacune des grandeurs se cumulent. Cela est très peu probable. En effet, si les mesurages de ces grandeurs sont **indépendants**, et si les erreurs de mesure sont **aléatoires**, il existe 50 % de chance pour que les incertitudes tendent à se compenser.

Des considérations statistiques sur la répartition des incertitudes de mesures conduisent alors aux sommes quadratiques présentées dans les paragraphes 6.1 à 6.5 ci-dessus pour évaluer l'incertitude de mesure.

Les « anciens » calculs ne sont utilisés que **si l'on suspecte une dépendance entre les mesures** qui empêcherait l'utilisation d'une somme quadratique. Ces situations correspondent aux remarques des paragraphes 6.3 ($G = G_1 + G_1$ et $U(G) = 2 U(G_1)$) et 6.4 ($G = G_1 \times G_1$ et $U(G) = 2 G_1 \times U(G_1)$).

7 Arrondissement et écriture d'un résultat

Le résultat du mesurage d'un mesurande M est un intervalle de confiance associé à un niveau de confiance. L'intervalle de confiance est centré sur la valeur m (valeur mesurée lors d'une mesure unique ou valeur moyenne des mesures lors d'une série de mesures) et a pour demi-largeur l'incertitude de mesure $U(M)$.

Le résultat du mesurage s'écrit $M = m \pm U(M)$ ou $M \in [m - U(M) ; m + U(M)]$. Si elle existe, l'unité est précisée.

Par convention, l'incertitude est arrondie à la valeur supérieure avec au plus deux chiffres significatifs, et les derniers chiffres significatifs conservés pour la valeur mesurée m sont ceux sur lesquels porte l'incertitude $U(M)$.

Ainsi, le dernier chiffre significatif de la valeur mesurée doit être à la même position décimale que le dernier chiffre significatif de l'incertitude (voir tableau ci-dessous).

Dans le résultat de la forme $M = m \pm U(M)$	
Pour la valeur mesurée m , on garde :	Pour l'incertitude U , on garde :
– les chiffres « exacts » (ceux sans incertitude) ; – le 1^{er} chiffre entaché d'erreur ; – le 2^e chiffre entaché d'erreur que l'on arrondit.	– le 1^{er} chiffre non nul ; – le chiffre suivant majoré.

Quelques exemples :

	Valeur mesurée m	Incertainité $U(M)$	Résultat du mesurage M
Vitesse d'une moto	57,925 m · s ⁻¹	0,088 m · s ⁻¹	$V = (57,925 \pm 0,088) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Charge électrique	$1,6042 \times 10^{-19} \text{ C}$	$0,0523 \times 10^{-19} \text{ C}$	$q = (1,604 \pm 0,053) \times 10^{-19} \text{ C}$
Concentration	0,1412 mol · L ⁻¹	$1,64 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$C = (0,141 \pm 0,017) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Lorsqu'une grandeur doit être utilisée pour un calcul ultérieur, on conserve au moins un chiffre significatif de plus dans son expression.

Remarque sur la majoration de l'incertitude

Le dernier chiffre significatif de l'incertitude doit normalement être arrondi en le majorant. La norme NF ENV 13005 précise cependant que « le bon sens doit prévaloir et une valeur comme $u(x) = 28,05 \text{ kHz}$ doit être arrondie à la valeur inférieure, 28 kHz. »

Remarque sur le nombre de chiffres significatifs de l'incertitude

La norme NF ENV 13005 précise qu'une incertitude ne doit « pas être donnée avec un nombre excessif de chiffres. Il suffit habituellement de fournir [...] au plus deux chiffres significatifs [...] ».

Dans la littérature [4], on trouve aussi : « Les incertitudes expérimentales doivent presque toujours être arrondies avec un seul chiffre significatif. » Le

« presque toujours » s'explique par la trop grande surestimation qui serait introduite dans certains cas si on ne gardait qu'un seul chiffre significatif.

Ainsi, si une incertitude est de 0,14, l'arrondir à 0,1 réduirait trop fortement la largeur de l'intervalle de confiance. L'arrondir, en la majorant, à 0,2 diminuerait excessivement la précision du mesurage. Ce constat peut être fait si le 1^{er} chiffre significatif est un 1, un 2 ou, dans une moindre mesure, un 3. Dans ces cas, il faut garder deux chiffres significatifs dans l'incertitude. Dans les autres cas, on peut ne garder qu'un chiffre significatif.

En suivant cette règle pour le tableau précédent, on aurait alors :

Résultat du mesurage M
$V = (57,93 \pm 0,09) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
$q = (1,60 \pm 0,06) \times 10^{-19} \text{ C}$
$C = (0,141 \pm 0,017) \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

ANNEXE : Vocabulaire

- Le **mesurande** est la grandeur à mesurer ; c'est, par exemple, une masse, un volume, une durée, etc.
- Le **mesurage** est l'ensemble des opérations permettant de déterminer expérimentalement l'intervalle de valeurs que l'on peut raisonnablement attribuer à la grandeur mesurée. Le terme mesurage est préféré à celui de mesure, car le mot « mesure » a de nombreux sens dans la langue française.
- La **valeur mesurée**, ou résultat d'un mesurage, est la valeur attribuée à un mesurande suite à un mesurage.
- La **valeur vraie** d'un mesurande est la valeur que l'on obtiendrait si le mesurage était parfait. Un mesurage n'étant jamais parfait, cette valeur est toujours inconnue.
- L'**erreur de mesure** est l'écart entre la valeur mesurée et la valeur vraie. Par définition, cette erreur est inconnue puisque la valeur vraie est inconnue.

- L'**incertitude de mesure**, ou incertitude du résultat d'un mesurage, est la valeur, associée au résultat d'un mesurage, qui caractérise la dispersion des valeurs qui pourraient raisonnablement être attribuées au mesurande.

- L'**erreur systématique** est la composante de l'erreur de mesure qui, dans des mesurages répétés, demeure constante ou varie de façon prévisible.

- L'**erreur aléatoire** est la composante de l'erreur de mesure qui, dans des mesurages répétés, varie de façon imprévisible.

- L'**incertitude-type** est l'incertitude du résultat d'un mesurage exprimée sous la forme d'un écart-type.

- L'**incertitude-type composée** est l'incertitude-type du résultat d'un mesurage obtenu à partir des valeurs d'autres grandeurs.

- L'**incertitude élargie** est la valeur, associée au résultat d'un mesurage, qui définit un intervalle autour du résultat d'un mesurage à l'intérieur duquel on peut s'attendre à trouver une fraction élevée de la distribution des valeurs qui pourraient être raisonnablement attribuées au mesurande. Cet intervalle est appelé **intervalle de confiance**, il est associé à un niveau de confiance.

- Le **niveau de confiance** est la probabilité de trouver la valeur vraie à l'intérieur de l'intervalle de confiance.

- Le **facteur d'élargissement** est le facteur numérique utilisé comme multiplicateur de l'incertitude-type composée pour obtenir l'incertitude élargie.

- L'**exactitude de mesure** est l'étroitesse de l'accord entre la valeur mesurée et la valeur vraie.

- La **justesse de mesure** est l'étroitesse de l'accord entre la moyenne d'un nombre infini de valeurs mesurées répétées et la valeur vraie.

- La **fidélité de mesure** est l'étroitesse de l'accord entre les valeurs mesurées obtenues par des mesurages répétés.

Références bibliographiques

- [1] AFNOR, *Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*, NF ENV 13005, Paris : AFNOR, août 1999.
- [2] BIPM, *Évaluation des données de mesure – Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure*, JCGM 100 : 2008, Paris : BIPM, 2008.
http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_100_2008_Epdf
- [3] BIPM, *Vocabulaire international de métrologie – Concepts fondamentaux et généraux et termes associés (VIM)*, 3^e édition, JCGM 200 : 2012, Paris : BIPM, 2012.
http://www.bipm.org/utls/common/documents/jcgm/JCGM_200_2012.pdf
- [4] J. TAYLOR, *Incertitudes et analyse des erreurs dans les mesures physiques*, Paris : Dunod, 2000 (pour la traduction française).
- [5] DEGSCO, *Mesures et incertitudes*, MEN/DEGSCO, mai 2012.
http://media.eduscol.education.fr/file/Mathematiques/07/0/LyceesGT_ressources_MathPC_Mesure_et_incertitudes_eduscol_214070.pdf
- [6] R. MOREAU, « Mesures, erreurs et incertitudes en physique-chimie », in *Actes de l'université d'été de juillet 2011*, Cachan, 2011.
http://ead.univ-angers.fr/~capespc/physique/generalites/mesureserreursincertitudes_moreau2.pdf
- [7] B. N. TAYLOR, C. E. KUYATT, *Guidelines for Evaluating and Expressing the Uncertainty of NIST Measurement Results*, NIST Technical Note 1297, Gaithersburg, 1994.
<http://www.nist.gov/pml/pubs/tn1297/index.cfm>