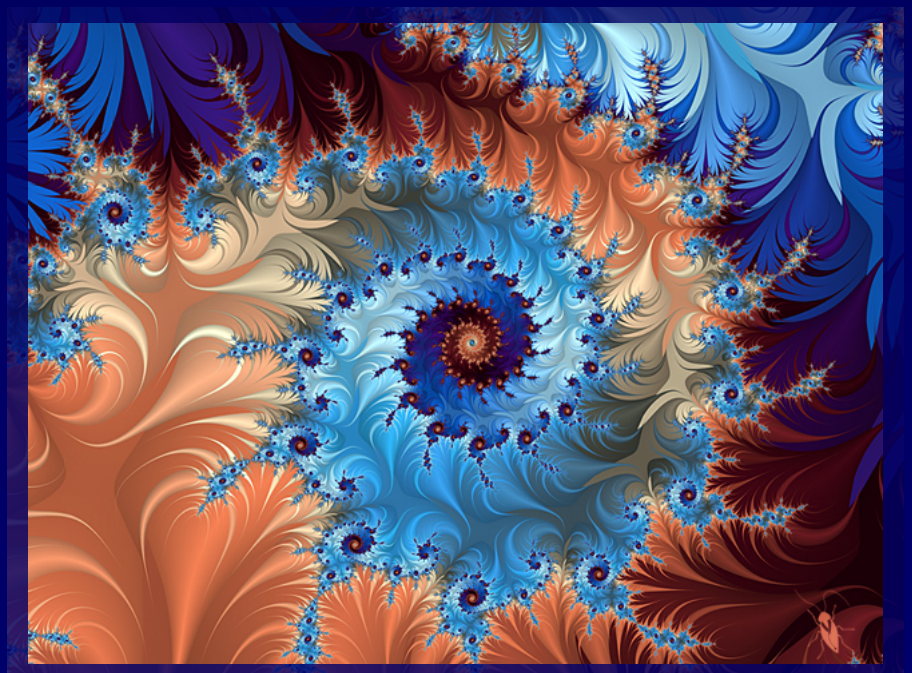


Cours de Terminale S

Pierre-Henry SUET

29 septembre 2018



I Observer 6

1 Rayonnements 7

- I Sources de rayonnements dans l'Univers 7
- II Détecteur de rayonnement 7
- III Contraintes d'observation : absorption de rayonnements 8

2 Les ondes dans la matière 10

- I Qu'est-ce qu'une onde mécanique progressive ? 10
- II Caractéristiques des ondes progressives périodiques 10
- III Les ondes sismiques 11
- IV Les ondes sonores 12

3 Propriétés des ondes 15

- I Diffraction 15
 - 1 Description et observation du phénomène 15
 - a Phénomène 15
 - b Conditions d'observation 15
 - 2 Diffraction par une fente fine 17
- II Interférences 17
- III Effet doppler 20

4 Analyse spectrale 23

- I Spectre UV-visible 23
- II Spectre Infrarouge 25
- III RMN 30
 - 1 Le déplacement chimique 30
 - 2 Les protons équivalents 32
 - 3 La courbe d'intégration 33
 - 4 La multiplicité 34
 - 5 Méthode d'analyse des spectres RMN 35

II Comprendre 36

5 Mouvement et quantité de mouvement 37

- 1 Choix d'un référentiel 37
- 2 Vecteurs position, vitesse et accélération 38
 - a Vecteur position 38
 - b Vecteur vitesse 38
 - c Vecteur accélération 39
- 3 Quelques mouvements particuliers 39
- 4 Vecteur quantité de mouvement 40

6 Champ de forces et mouvement 44

- I Notion de champ 44
 - 1 Champ de gravitation 44
 - 2 Champ de pesanteur 45
 - 3 Champ électrique 45
- II Deuxième loi de Newton 46
- III Mouvements dans un champ de pesanteur uniforme 47
- IV Mouvements dans un champ électrique uniforme 49

7 Mouvements dans l'espace 50

I Lois de Kepler	50
1 Première loi	50
2 Deuxième loi (loi des aires)	50
3 Troisième loi	50
II Mouvement des planètes et des satellites	50
III Applications	52
1 Les satellites géostationnaires	52
2 Impesanteur	52
3 Propulsion par réaction	52

8 Travail d'une force 54

I Travail d'une force constante	54
1 Cas général	54
2 Cas du poids	55
3 Cas d'une force électrique constante	55
II Travail d'une force de frottement	56

9 Transferts énergétiques 57

I Formes d'énergie	57
II Energie d'un système mécanique	57
III Transferts d'énergie	58
IV Etude des oscillateurs mécaniques	59
V Amortissement	59

10 Temps et relativité restreinte 61

I Préambule	61
II Relativité de Galilée	61
III Qu'en est-il pour la lumière ?	62
IV Relativité d'Einstein	62

11 Cinétique chimique 65

I Facteurs influençant la vitesse d'une transformation chimique	65
II Introduction à la notion de vitesse	66
III Travaux pratiques : oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène	67
IV Temps de demi-réaction	69

12 Catalyse 70

I Définition	70
II Dismutation de l'eau oxygénée	70
III Principe de la catalyse	71

13 Stéréoisomérisation 73

I Notion de chiralité	73
II Enantiomères et diastéréoisomères	73
III Propriétés des stéréoisomères	74

14 Réactions en chimie organique 75

I Modification de chaîne	75
II Modification de groupe fonctionnel	75
III Grandes catégories de réactions en chimie organique	76

15 Déplacements d'électrons en chimie organique 77

I Electronegativité des éléments	77
---	----

II	Polarisation d'une liaison	77
III	Sites donneurs ou accepteurs de doublet d'électrons	78
IV	Notion de mécanisme réactionnel	79
16 Réactions acido-basiques		81
I	Définition du pH	81
II	Définition d'un acide et d'une base	81
III	Ecriture de l'équation de réaction	81
IV	Constante d'acidité K_a	82
V	Autoprotolyse de l'eau	82
VI	Acides forts et bases fortes	83
VII	Classement des acides et des bases	83
VIII	Domaine de prédominance	84
IX	Les solutions tampon : contrôle du pH	86
17 Transferts thermiques entre systèmes macroscopiques		87
I	Définition de la chaleur	87
II	Ne pas confondre chaleur et température	87
III	Transferts thermiques	87
IV	Résistance thermique	88
18 Energie interne		90
I	Définition de l'énergie interne	90
II	Capacité thermique	90
III	Bilans énergétiques	91
19 Transferts quantiques		92
I	Émission et absorption quantiques	92
II	Émission spontanée	92
III	Émission stimulée	93
IV	Principe du laser	93
20 Dualité ondes-corpuscules		95
I	La lumière est une onde	95
II	La lumière est une particule	95
III	Dualité onde-corpuscule	95
IV	Stupeur !	96
V	L'œil : un capteur quantique	96
III Agir		97
21 Contrôle de la qualité par dosages		98
I	Méthodes non destructives	98
1	Par échelle de teintes (si la solution est colorée).	98
2	Par étalonnage	98
II	Méthodes destructives	99
1	Repérage de l'équivalence	100
2	Calculs à l'équivalence	101
22 Stratégie de la synthèse organique		103
I	Stratégie	103
II	Sélectivité	105

23 Numérisation d'un signal	107
I Signaux analogiques et numériques	107
II Numérisation d'un signal	107
III Échantillonnage	108
IV Quantification	109
V Transmission	111
24 Transmission de l'information	112
I Information numérique	112
II Transmission de l'information	112
1 Propagation libre	112
2 Propagation guidée	112
III Atténuation du signal	112
25 Chimie et respect de l'environnement	114
I Une chimie plus responsable	114
1 Utilisation atomique (ou l'art d'économiser les atomes)	114
2 Choix du solvant	114
3 Économie d'énergie	115
II Une chimie durable	115
1 Les agroressources	115
2 Valorisation du dioxyde de carbone	115
3 Recyclage	115
26 Enjeux énergétiques	116
I Énergie primaire, utile	116
II Bilan énergétique	116
III Économies d'énergie	117

Première partie

Observer

Rayonnements

I Sources de rayonnements dans l'Univers

Définition

Un rayonnement désigne un flux de particules émises par une source. Ce flux transporte de l'énergie

Les flux de particules dans l'Univers sont regroupés sous le terme de rayonnements. Citons parmi ces particules :

- les particules élémentaires : électrons, neutrinos, etc.
- des assemblages de particules élémentaires (par exemple noyaux formés de neutrons et de protons).
- des photons, particules associées aux ondes électromagnétiques.

Les sources des ondes électromagnétiques dans l'Univers diffèrent selon l'énergie des photons associés :

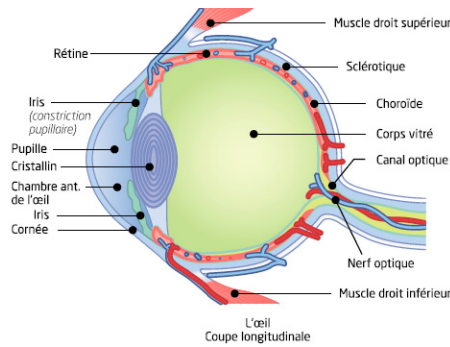
- les ondes infrarouges, visibles et ultraviolettes ont pour principales sources des corps chauffés (des étoiles dans l'Univers).
- les ondes radio, ou ondes hertziennes, sont produites sur Terre par des antennes, et dans l'espace par certaines étoiles en fin de vie, les pulsars.
- les rayonnements ionisants (X ou gamma) sont également créés dans le cosmos par des pulsars. Sur Terre, ils proviennent de corps radioactifs.

Sources	Particules	Sources	Ondes
Éruptions solaires	Noyaux d'hélium, protons, électrons	Corps chauffés	Infrarouge, Visibles, Ultraviolet
Réactions nucléaires dans le coeur des étoiles	Neutrons, positrons	Nuages de gaz froids, supernova, galaxies	Ondes radio
Supernovae	Neutrinos	Pulsars, naines blanches, étoiles à neutrons	Rayons X et γ

II Détecteur de rayonnement

C'est grâce à l'analyse des ondes ou des particules que les scientifiques peuvent étudier les objets de l'Univers. Les détecteurs sont des dispositifs munis de capteurs qui convertissent les rayonnements reçus en une grandeur physique mesurable (généralement une tension électrique). On utilisera un détecteur adapté aux rayonnements électromagnétiques ou aux particules à détecter, d'autant que chaque type d'onde nécessite son propre capteur.

Exemples de détecteurs de rayonnements :



L'œil : capteur de lumière



Antenne : capteur d'ondes hertziennes

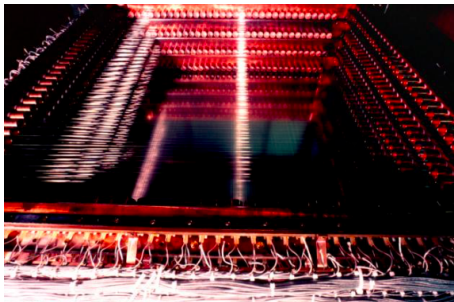


Capteur CCD

Propriété

Chaque capteur est spécialisé pour une plage de fréquences.

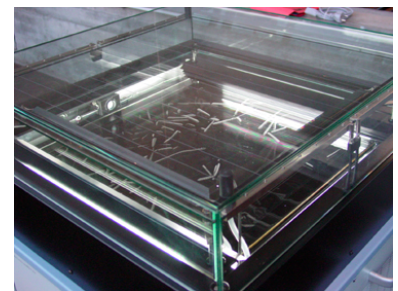
Exemples de détecteurs de particules :



Chambre à brouillard



Compteur Geiger-Muller



Chambre à fils (Charpak)

III Contraintes d'observation : absorption de rayonnements

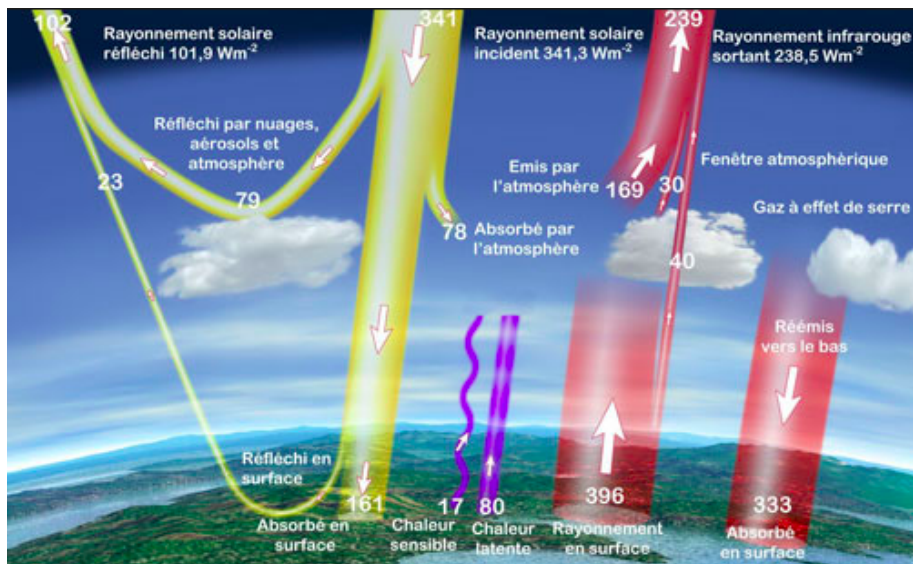
Les rayonnements interagissent avec l'atmosphère, ce qui empêche parfois leur détection (par exemple le rayonnement UV émis par le Soleil est absorbé en partie par l'atmosphère terrestre). Pour s'affranchir de cette limitation, certains détecteurs sont embarqués dans des engins spatiaux, comme le télescope Hubble.

Propriété

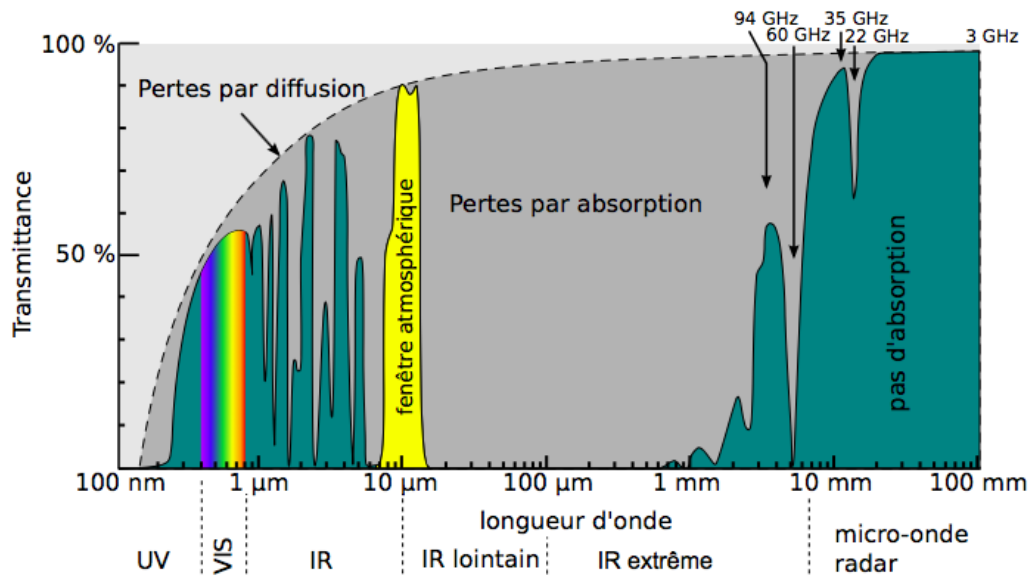
Lorsqu'un capteur détecte une onde ou une particule, cette dernière transmet son énergie à la matière constituant le capteur.

Cette interaction entre matière et rayonnement est indispensable à la détection. Mais elle peut aussi l'empêcher : pour arriver jusqu'à un détecteur terrestre, un rayonnement cosmique doit d'abord traverser l'atmosphère terrestre. Or, celle-ci n'est pas transparente à tous les rayonnements : elle peut en absorber, ce qui perturbe l'observation.

L'atmosphère laisse passer une partie du rayonnement visible émis par le Soleil. En revanche, elle absorbe le rayonnement infrarouge émis par la Terre et en restitue une partie, réchauffant ainsi notre planète.



On parle de fenêtre atmosphérique.



Les ondes dans la matière

I Qu'est-ce qu'une onde mécanique progressive ?

Définition

Une **onde mécanique progressive** est le phénomène de propagation d'une perturbation, de proche en proche, sans transport de matière, mais avec transport d'énergie à travers un milieu matériel.

Exemples : les vagues à la surface de l'eau : les rafales de vent transmettent de l'énergie à la surface de l'eau (en la soulevant) générant la houle.

L'eau ne se déplace pas : c'est la déformation de la surface (soulèvement) qui se propage transportant ainsi de l'énergie sous forme d'énergie potentielle de pesanteur.

Mais tous les matériaux matériels peuvent être parcourus d'ondes.

Et pour nous petits terriens, la Terre est un magnifique milieu matériel d'étude, traversée qu'elle est, par les ondes sismiques et le son...

II Caractéristiques des ondes progressives périodiques

Espace & temps sont alors liés, puisque l'on retrouve la même forme d'onde plus loin, un peu plus tard, une fois qu'elle a « progressé ».

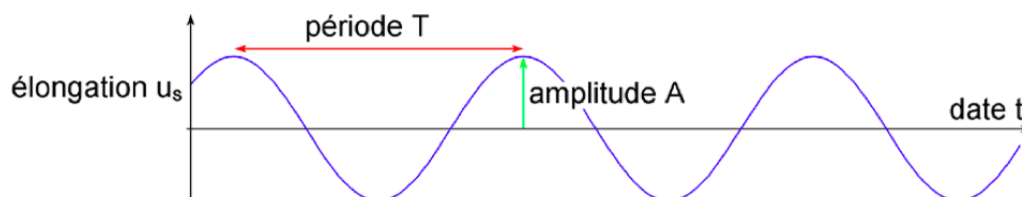
Définition

Une **onde progressive périodique** a toutes les caractéristiques de l'onde progressive, avec en plus un caractère périodique.

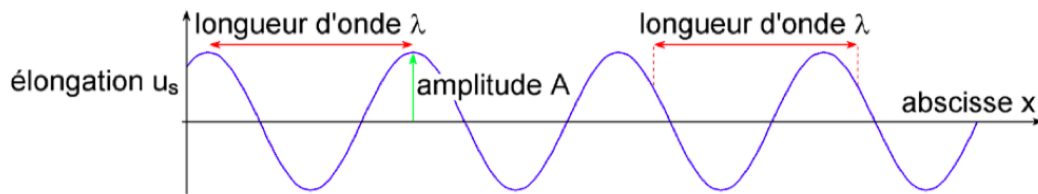
Il faut savoir reconnaître une telle onde (mettre en évidence la répétition d'un motif élémentaire), et savoir mesurer sa période T (qui est la durée d'émission d'un motif élémentaire) le plus précisément possible (typiquement, sur plusieurs périodes).

Considérons un signal u_s correspondant à l'élongation d'une onde progressive se déplaçant au cours du temps. Il apparaît deux types de périodes.

- **Période temporelle :** Chaque point du milieu subit la même perturbation à intervalles de temps égaux à T .



- **Période spatiale :** La même perturbation se reproduit identique à elle-même dans la direction de propagation. La plus petite distance entre motifs identiques consécutifs est la période spatiale. Il est encore plus correct de dire que la longueur d'onde est la plus petite distance entre deux points en phase.



Une **onde progressive périodique** est dite **sinusoïdale** si l'évolution périodique de la source peut être associée à une fonction sinusoïdale.

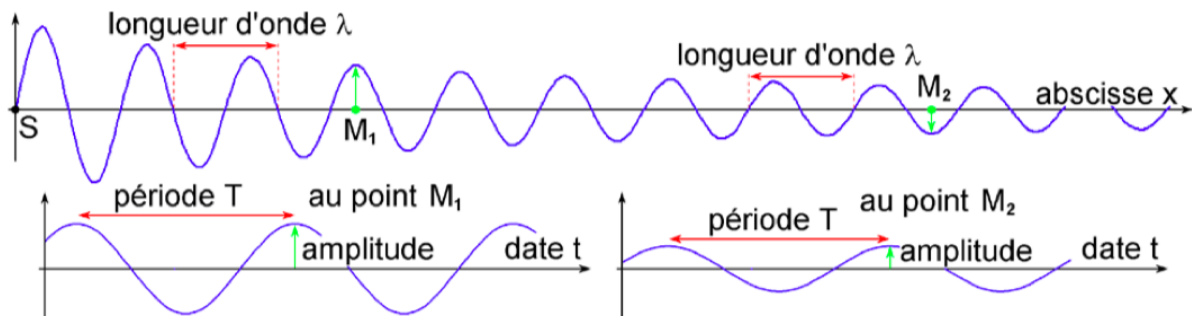
La période spatiale est appelée longueur d'onde et notée λ , en mètre (m). Le lien entre période spatiale λ et période temporelle T en seconde (s) fait intervenir la célérité v de l'onde :

$$\lambda = v \times T$$

Célérité de l'onde m.s^{-1}

Longueur d'onde (m) Période (s)

Les sons s'atténuent avec la distance

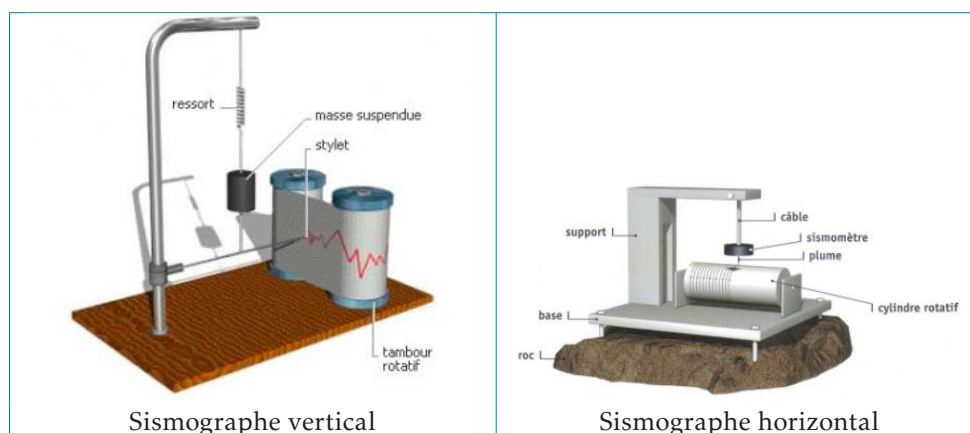


III Les ondes sismiques

Le but n'est pas de détailler les types d'ondes sismiques qui sont vues en SVT, mais plutôt de savoir les détecter et prévoir les risques suivant l'énergie transportée.

- **Détection :**

On utilise un sismographe pour détecter les ondes sismiques.



- **Amplitude :**

L'amplitude d'une onde sismique dépend de l'énergie transportée. Or cette énergie est souvent colossale ! Elle peut aller de 10^8 à 10^{20} J.

Pour tracer une échelle d'énergie linéaire en prenant 10^8 J pour 1 cm, il faudrait une longueur de dix millions de kilomètres : il est donc impossible de représenter une telle échelle !

On choisit donc une échelle, dite logarithmique, représentant une puissance de dix de l'énergie : c'est l'échelle de Richter.

On définit la magnitude d'un séisme en fonction de la puissance de 10 de l'énergie.

$$M = \log\left(\frac{A}{A_0}\right) + b + c \times \log(\Delta)$$

A est l'amplitude mesurée, Δ est la distance épacentrale exprimée en degré, b et c sont des constantes d'étalonnage.

Le tableau suivant montre les dégâts en fonction de la magnitude :

Magnitude	Description	Effets	Fréquence mondiale
< 2	micro	Non ressenti	8000 par jour
2 à 2,9	Très mineur	Non ressenti mais détecté par les sismographes	1000 par jour
3 à 3,9	Mineur	Ressenti causant très peu de dommages	50000 par an
4 à 4,9	Léger	Objets secoués dans les maisons, quelques dommages	6000 par an
5 à 5,9	Modéré	Dommmages légers à majeurs selon les habitations	800 par an
6 à 6,9	Fort	Destruction jusqu'à environ 200 km de l'épicentre	120 par an
7 à 7,9	Majeur	Dommmages sévères dans des zones plus vastes	18 par an
8 à 8,9	Important	Dommmages sérieux jusqu'à des centaines de kilomètres de l'épicentre	1 par an
9 et plus	Exceptionnel	Dommmages très sévères dans des zones plus vastes	1 à 5 par siècle

Que représente une énergie de 10^8 J ?

Cette énergie permet de faire monter un poids lourd de 10 tonnes de mille mètres d'altitude, ou 10 poids lourds à la queue leu leu de 100 mètres, ce qui franchement se fait très facilement !

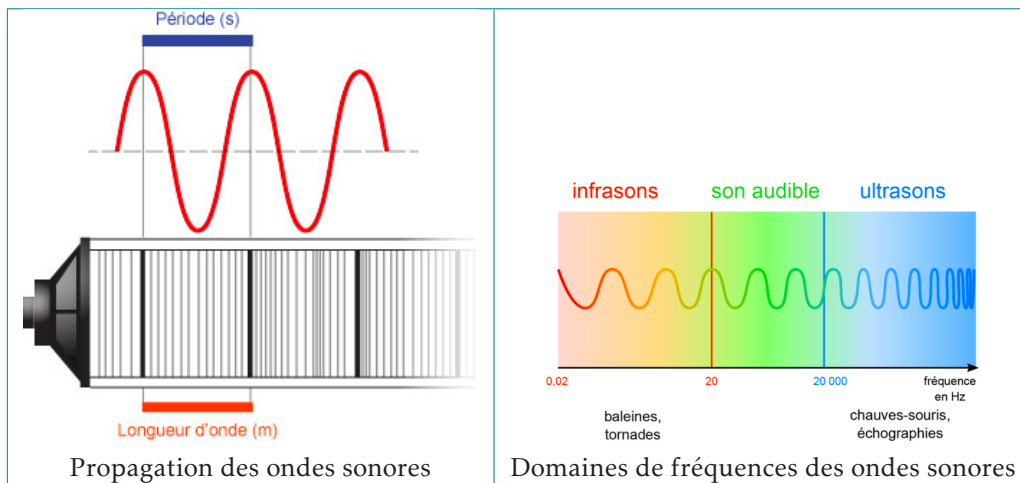
Certes, il ne ferait pas bon se la prendre sur le pied... mais à l'échelle de la Terre... ce ne serait même pas un petit saut de puce sur le dos d'un chien !

Pour donner un autre ordre d'idée, si la totalité de l'énergie de la bombe Little Boy tombée sur Hiroshima avait été dissipée sous forme d'énergie sismique, cela aurait provoqué un séisme de magnitude 6,3 sur l'échelle de Richter.

IV Les ondes sonores

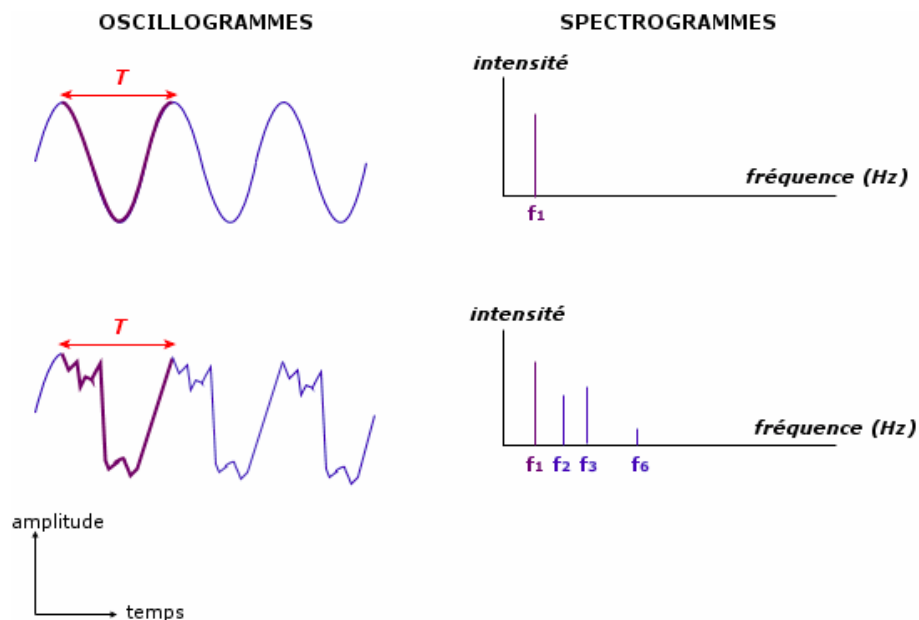
Définition

Une onde sonore est une propagation de proche en proche d'une suite de compression-dilatation du milieu matériel.



Une onde acoustique est une perturbation mécanique (onde de compression-dilatation du milieu) qui se propage dans un milieu matériel. L'être humain peut entendre des sons dont les fréquences s'étalent de 20 Hz à 20 kHz environ.

Il est possible de décomposer un signal sonore $u(t)$ de fréquence f associé à la propagation d'une onde périodique non sinusoïdale, en une somme infinie de signaux sinusoïdaux : c'est la décomposition de Fourier du signal.



Un signal périodique de fréquence f est donc une superposition de signaux sinusoïdaux :

- un signal sinusoïdal à la fréquence f nommée fondamental ou première harmonique,
- un signal sinusoïdal à la fréquence $2f$, la «deuxième harmonique»,
- un signal sinusoïdal à la fréquence $3f$, la «troisième harmonique», etc.

La représentation de l'amplitude des harmoniques en fonction de la fréquence constitue le spectre du signal. Les harmoniques sont des signaux sinusoïdaux de fréquences $f_n = n \times f$. Le nombre n est un entier positif appelé rang de l'harmonique.

Hauteur d'un son :

La hauteur d'un son est la fréquence f de l'onde périodique considérée. C'est la fréquence du fondamental dans la décomposition de Fourier de cette onde. Une onde sonore est d'autant plus aigüe que sa fréquence est grande. Elle est d'autant plus grave que sa fréquence est petite. Remarque : si la fréquence est multipliée par deux, on passe à l'octave supérieure. À l'inverse si la fréquence est divisée par deux, on passe à l'octave inférieure.

Timbre d'un son :

Une note de musique correspond à une fréquence d'un son à toutes les octaves accessibles. La note la correspond à la fréquence $f = 440$ Hz, mais aussi à 880 Hz (octave supérieure), 220 Hz (octave inférieure), etc. Une

note de hauteur donnée n'est pas perçue de la même manière selon qu'elle est jouée par un diapason ou par un piano. Le timbre du son est différent. Des sons de même hauteur peuvent donner des sensations différentes en raison de leur timbre. Le timbre d'un son est lié à sa composition spectrale (présence, importance et durée des harmoniques) et à son évolution au cours du temps.

Intensité et niveau sonore :

Pour caractériser une onde sonore, on peut définir deux grandeurs :

- L'intensité sonore (I) : c'est la puissance sonore reçue par unité de surface. Son unité est donc le W.m^{-2} .
- Le niveau d'intensité sonore (L) : l'oreille humaine ne perçoit pas l'intensité sonore de façon linéaire, mais logarithmique. Le niveau sonore est calculé à partir de l'intensité minimale I_0 que l'oreille humaine peut percevoir :

The diagram illustrates the formula for sound level L in decibels (dB). A central yellow rounded rectangle contains the equation $L = 10 \cdot \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$ in red. Three arrows point from labels to parts of the equation: one from 'Niveau d'intensité sonore (dB)' to the left side, one from 'Intensité sonore (W.m^{-2})' to the variable I , and one from ' $I_0 = 10^{-12} \text{ (W.m}^{-2}\text{)}$ ' to the variable I_0 in the denominator.

$$L = 10 \cdot \log\left(\frac{I}{I_0}\right)$$

Niveau d'intensité sonore (dB)

Intensité sonore (W.m^{-2})

$I_0 = 10^{-12} \text{ (W.m}^{-2}\text{)}$

Propriétés des ondes

I Diffraction

1 Description et observation du phénomène

Qu'est-ce qu'un rayon lumineux ?

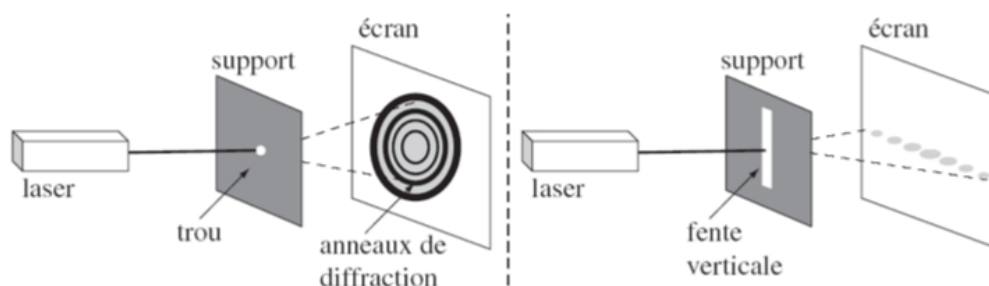
On a vu au collège qu'un rayon lumineux est le chemin suivi par la lumière, c'est à dire une ligne droite. Est-il possible d'isoler un rayon lumineux ?

Il suffit de faire passer un faisceau lumineux (un laser par exemple) à travers un trou de plus en plus petit, jusqu'à obtenir un rayon lumineux : élémentaire mon cher Watson !

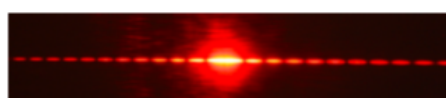
Oui, seulement voilà, quand on passe à l'action...

On peut observer le phénomène lorsque les rayons solaires passent à travers un rideau.

a Phénomène



On obtient les figures suivantes selon que la lumière est monochromatique ou blanche :



lumière rouge



lumière blanche

b Conditions d'observation

Mais que se passe-t-il ?

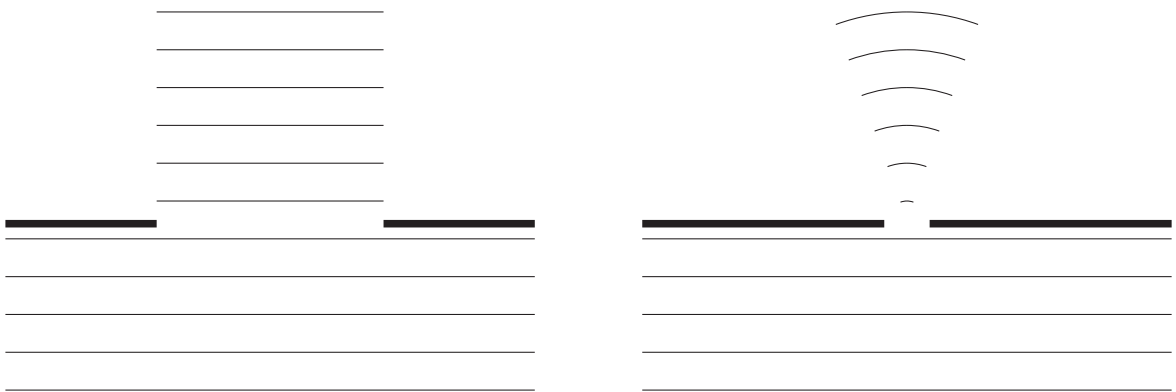
Considérons une onde plane. (sa longueur d'onde est la distance séparant deux fronts d'onde successifs)
Cette onde plane arrive à l'encontre d'un obstacle contenant une ouverture :

→ l'ouverture est grande devant la longueur d'onde λ

L'onde plane poursuit son chemin comme si de rien n'était... Elle reste une onde plane et la longueur est inchangée.

→ l'ouverture est du même ordre de grandeur que la longueur d'onde λ

L'orifice se comporte comme une source ponctuelle... L'onde est devenue sphérique et la longueur d'onde reste inchangée.



Définition

Le phénomène de diffraction dépend de la longueur d'onde λ de l'onde incidente et de la dimension a de l'obstacle (largeur de la fente ou diamètre du trou). Ce phénomène est d'autant plus marqué que a est voisin ou inférieur à λ (dans le cas des ondes lumineuses, le phénomène est encore apparent avec des obstacles 100 fois plus grands).

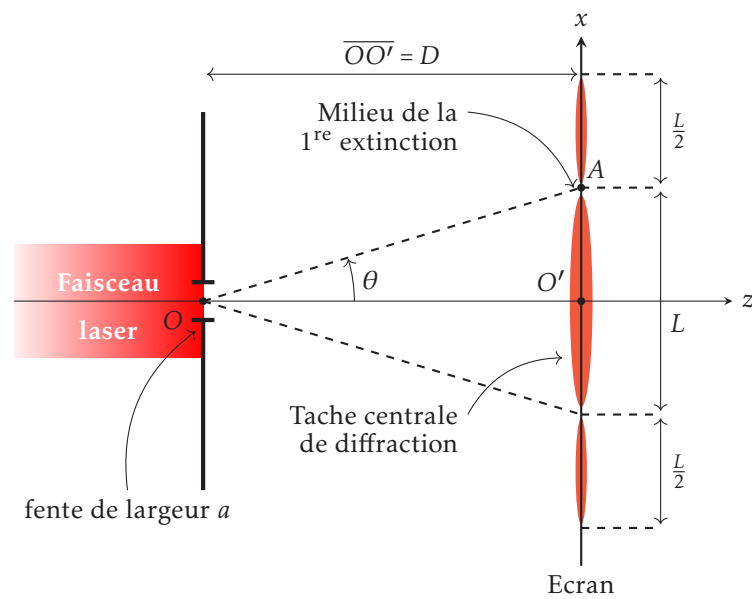
θ : Ecart angulaire exprimé en radian

$$\theta = \frac{\lambda}{a}$$

Longueur d'onde en mètre (m)

Dimension de l'ouverture en mètre (m)

2 Diffraction par une fente fine



θ : Ecart angulaire (radian)

$\theta \simeq \frac{L}{2D}$

Largeur de la tache centrale (m)

Distance de l'écran (m)

On en déduit la relation :

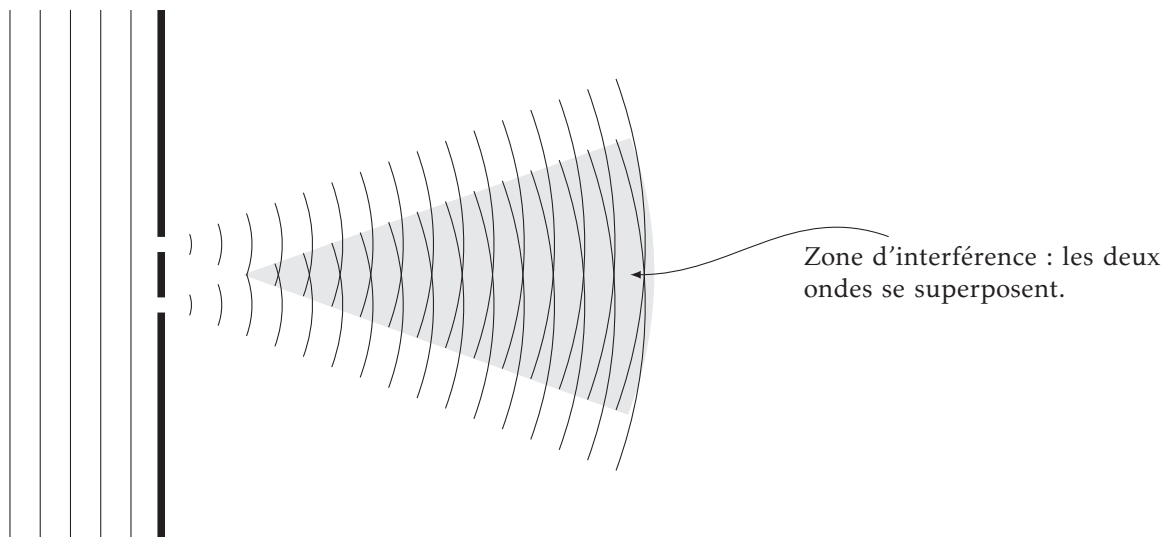
$$\frac{\lambda}{a} \simeq \frac{L}{2D}$$

II Interférences

Où comment "lumière + lumière = obscurité" (ou "bruit + bruit = silence")

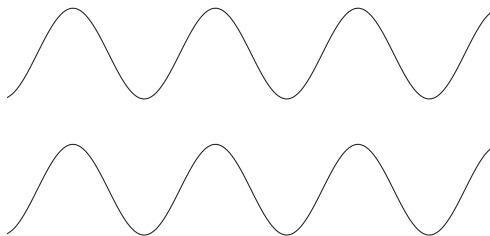
Rien que ça !!

Imaginons un faisceau laser arrivant sur une fente double de Young : ces deux fentes, par diffraction se comportent comme deux sources ponctuelles de même longueur d'onde et en phase.



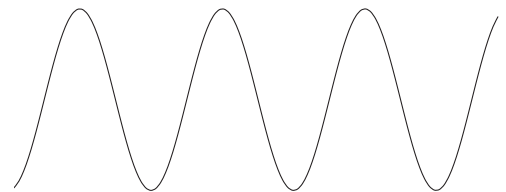
Que se passe-t-il quand deux ondes de même fréquence se superposent ?

→ Si les ondes sont en phase :



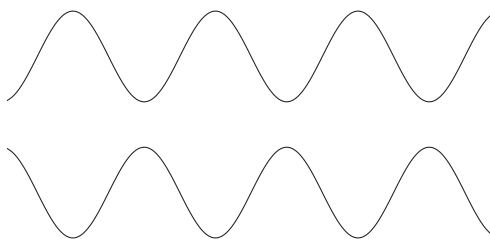
Les sommets "s'ajoutent" aux sommets

⇒



Interférences constructives

→ Si les ondes sont en opposition de phase :

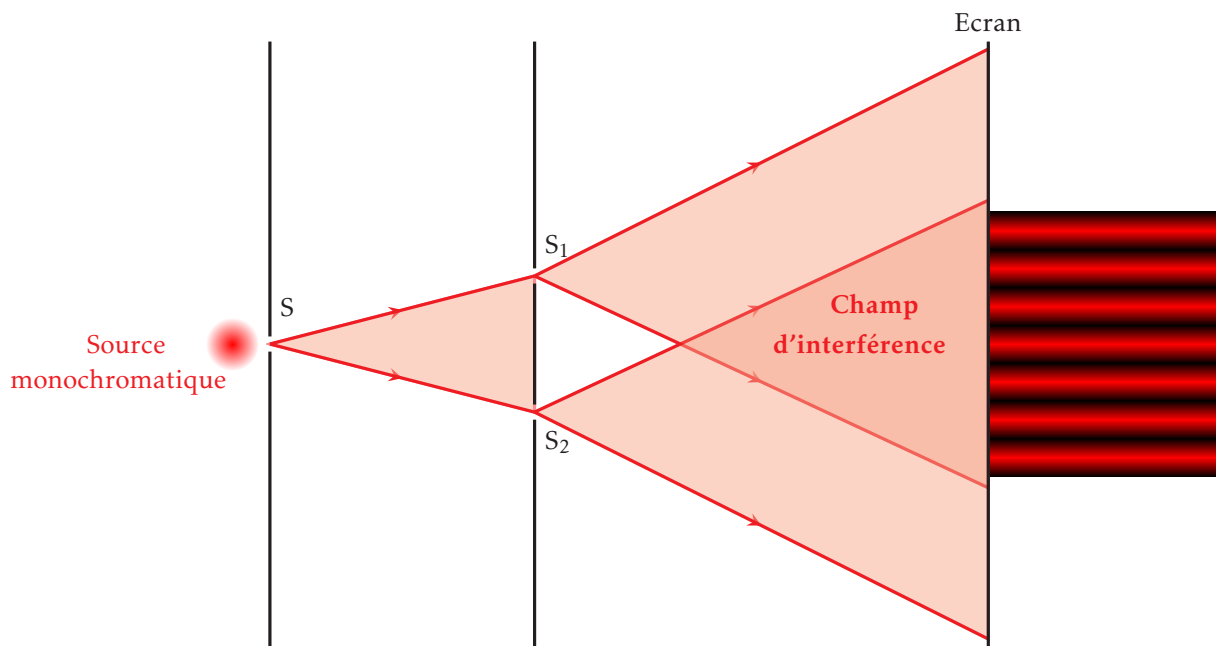


Les sommets "s'ajoutent" aux creux

⇒



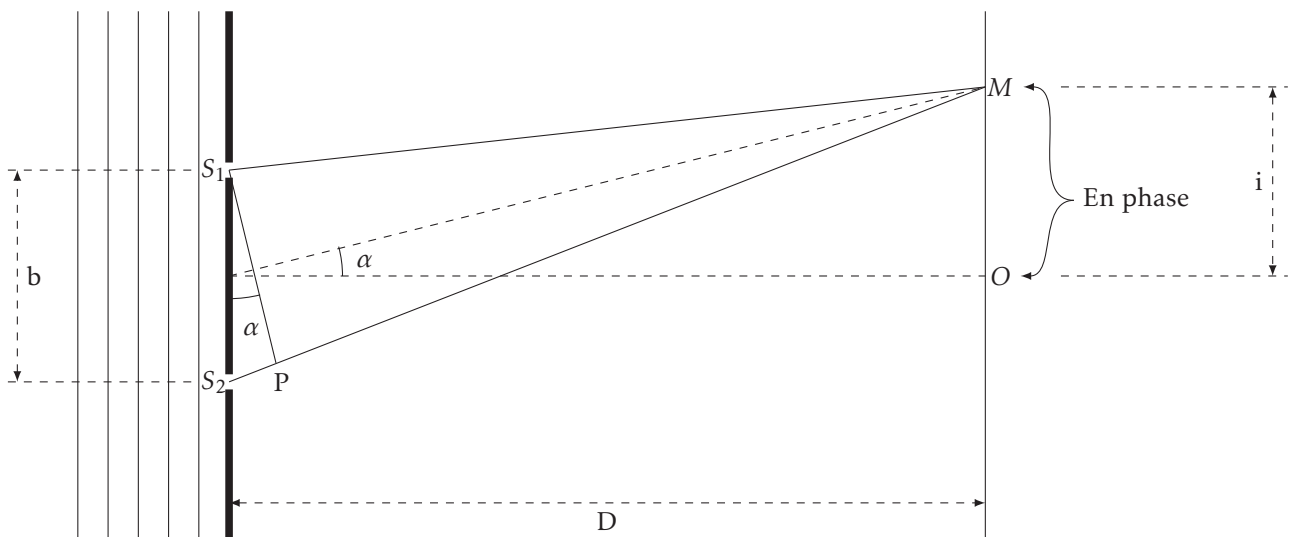
Interférences destructives



Définition

L'interfrange est la distance séparant deux franges sombres (ou brillantes) successives.

Calcul de l'interfrange



Les rayons lumineux S_1M et S_2M arrivent en phase au point M, bien que n'ayant pas parcouru les mêmes distances.

Cela signifie que la différence de distance est égale à une longueur d'onde λ .

Le triangle S_1MP est isocèle.

La distance $S_2P = \delta$ est appelée différence de marche.

Propriété

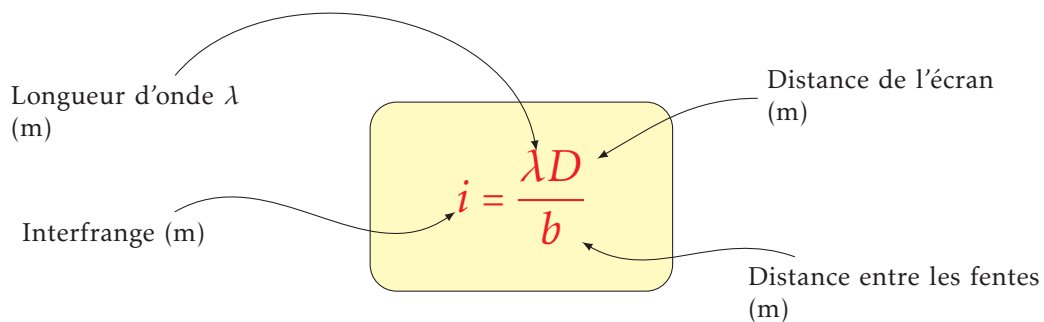
- Il y a interférence constructive si les deux ondes arrivent en phase, c'est-à-dire si la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde : $\delta = k\lambda$
- Quand les deux ondes arrivent en opposition de phase, il y a interférence destructive donc la différence de marche est un multiple impair de la demi-longueur d'onde : $\delta = \frac{2k+1}{2}\lambda$

Calculons la différence de marche δ :

L'angle α , très exagéré sur la figure, est en fait très petit.

Or, pour les angles petits (exprimés en radian), $\alpha = \sin \alpha = \tan \alpha$

On peut donc écrire : $\frac{\delta}{b} = \frac{i}{D}$



III Effet doppler

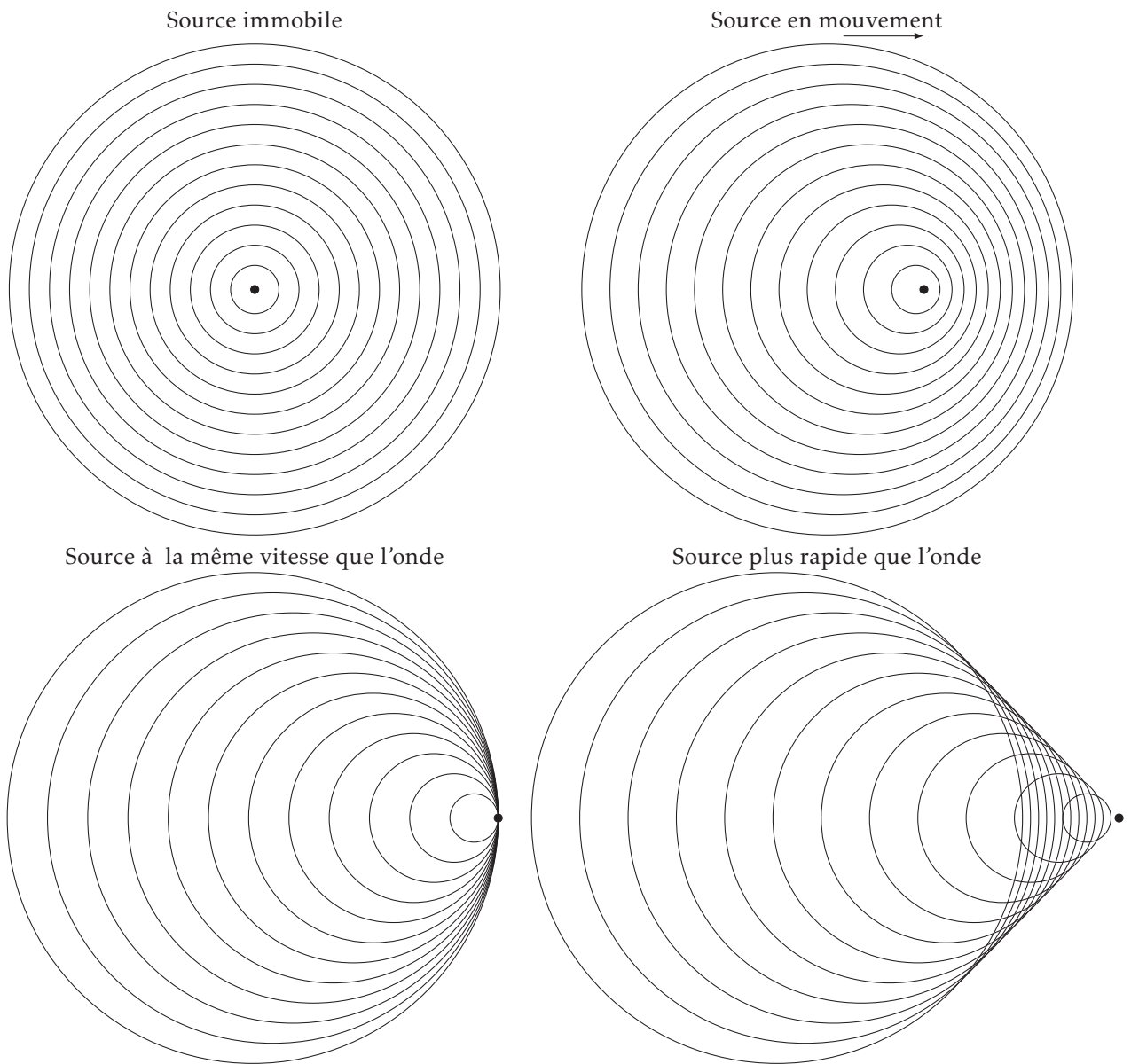
Définition

L'effet Doppler est le changement apparent de la fréquence d'une onde reçue par un observateur mobile par rapport à une source émettrice fixe ou bien par un observateur fixe par rapport à une source émettrice mobile.

Propriété

La célérité d'une onde dans un milieu ne dépend pas de la source, mais que du milieu de propagation.

Ainsi, une source en mouvement peut rattraper l'onde qu'elle émet !



Propriété

Lorsque la source se déplace, les fronts d'onde sont plus rapprochés devant la source : la longueur d'onde étant plus courte, la fréquence de l'onde perçue est donc plus élevée.
Derrière la source, les fronts d'onde sont plus éloignés, la fréquence perçue est donc plus faible.

Si on choisit toujours comme sens positif, le sens de propagation de l'onde et qu'on appelle c la célérité de l'onde, V_e et V_r les vitesses algébriques des émetteur et récepteur de l'onde, alors :

$$f = \frac{c - V_r}{c - V_e} \times f_e$$

f est la fréquence perçue et f_e la fréquence de l'émetteur
 c est toujours positive

le signe des vitesses est toujours relatif au sens de propagation de l'onde

Applications : pour mesurer des vitesses (voiture, globules rouges...) et en astrophysique (expansion de l'univers)

Analyse spectrale

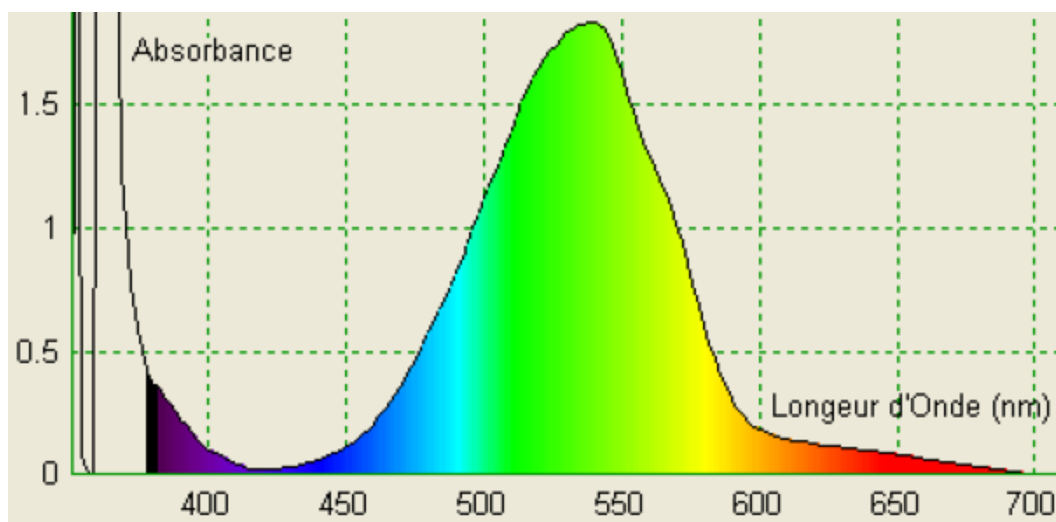
Méthodes basées sur l'absorption d'énergie par une espèce chimique et dont l'étude de la réponse permet de déterminer la structure des composés synthétiques ou naturels.

I Spectre UV-visible

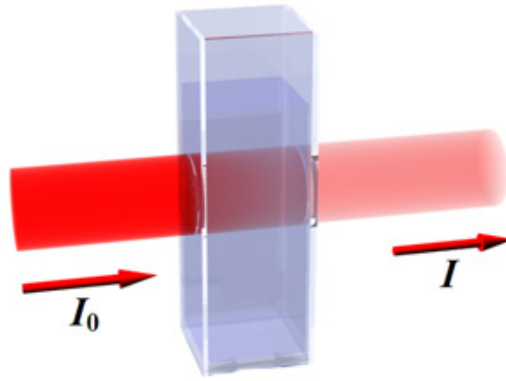
La spectroscopie UV-visible met en jeu des rayonnements des longueurs d'onde comprises entre 200 et 800 nm. L'absorption des radiations UV-visible par un composé entraîne des transitions électroniques, c'est-à-dire le passage des électrons vers un niveau d'énergie plus élevée.

Un spectre UV-visible est constitué par la représentation de la variation de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. En pratique, on obtient un spectre constitué de bandes larges : chaque bande est caractérisée par la longueur d'onde λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale. Si λ_{max} appartient au domaine du visible, le composé est coloré : sa couleur est la couleur complémentaire de la radiation qu'il absorbe (couleur diamétralement opposée sur le cercle chromatique).

Voici la courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium



L'instrument utilisé pour effectuer un spectre UV-visible est appelé spectrophotomètre UV-visible. Il mesure l'intensité de la lumière (I) passant au travers d'un échantillon et la compare à l'intensité de la lumière passant dans un échantillon de référence contenant le même solvant que celui utilisé pour l'échantillon, dans une cuve identique (I_0).



Absorbance :

Absorbance

$$A = 10 \cdot \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

Intensité lumineuse à la sortie W.m^{-2}

Intensité lumineuse à l'entrée W.m^{-2}

La nature du solvant, le pH de la solution, la température, les hautes concentrations électrolytiques, et la présence de substances interférentes peuvent influencer les spectres d'absorption des composés.

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée est proportionnelle à sa concentration et la distance parcouru par la lumière dans celle-ci.

Loi de Beer-Lambert :

$$A = \sum_i \epsilon_i l C_i$$

où

- ϵ est le coefficient d'absorption molaire. Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température. Cette constante représente une propriété moléculaire fondamentale dans un solvant donné, à une température et une pression donnée

- l est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée

- C est la concentration molaire de la solution

Application en chimie : courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'absorption molaire est connu.

En pratique, on se limite à une espèce colorée de concentration C tel que

$$A = \epsilon l C = kC$$

Application en chimie : courbe d'étalonnage pour déterminer une concentration.

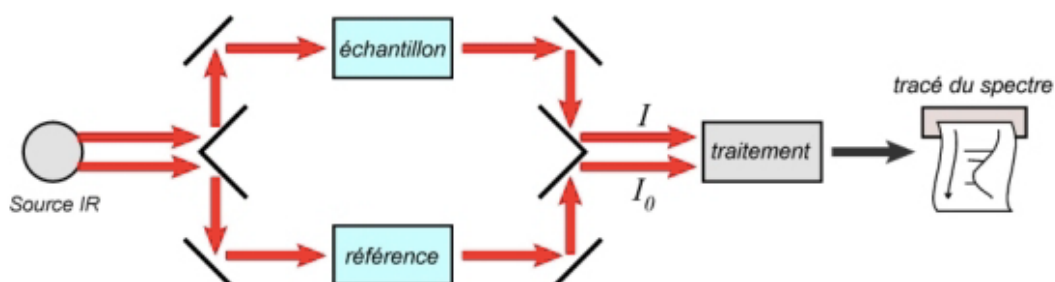
II Spectre Infrarouge

La spectroscopie infrarouge met en jeu des rayonnements de longueur d'onde comprise entre 2,5 et 16 μm . La spectroscopie infrarouge exploite le fait que les molécules possèdent des fréquences spécifiques pour lesquelles elles tournent ou vibrent en correspondance avec des niveaux d'énergie discrets (modes vibratoires). L'absorption de ces radiations correspond à des transitions vibrationnelles : élongation ou déformation. Les fréquences de résonance peuvent être dans une première approche liées à la force de la liaison, et aux masses atomiques de terminaison. Donc, la fréquence des vibrations peut être associée à une liaison particulière. Ainsi, la spectroscopie infrarouge est un très puissant moyen de caractérisation pour identifier des groupements moléculaires et obtenir de nombreuses informations microscopiques sur leur conformation et leurs éventuelles interactions

Les spectrophotomètres sont le plus souvent à transformée de Fourier car l'intensité lumineuse reçue est améliorée ainsi que le rapport signal/bruit de fond.

Ils comportent 5 parties :

- la source IR
- l'interféromètre
- le compartiment à échantillon
- le détecteur
- l'enregistreur



Un spectre IR est constitué par la représentation en pourcentage de la transmission en fonction du nombre d'onde $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ exprimé en cm^{-1} (inverse de la longueur d'onde) sur un axe orienté sur la gauche. Les bandes d'absorption sont dirigées vers le bas. On distingue deux grandes régions.

La région $4000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ contient les bandes de vibration des principaux groupes caractéristiques. Ces bandes ou ces pics sont caractérisés par leur position, leur forme et leur largeur. Des tables fournissent le nombre d'onde correspondant aux différentes fonctions et permettent leur identification. La région $1500 - 600 \text{ cm}^{-1}$ est plus complexe et difficile à interpréter dite des "empreintes digitales". Il est en général difficile d'attribuer les pics observés à des groupes d'atomes précis. Elle ne sera pas prise en compte par la suite avec les élèves de terminale.

Les relations entre les bandes d'absorption et la structure moléculaire font l'objet d'une importante bibliographie permettant d'indexer les spectres.

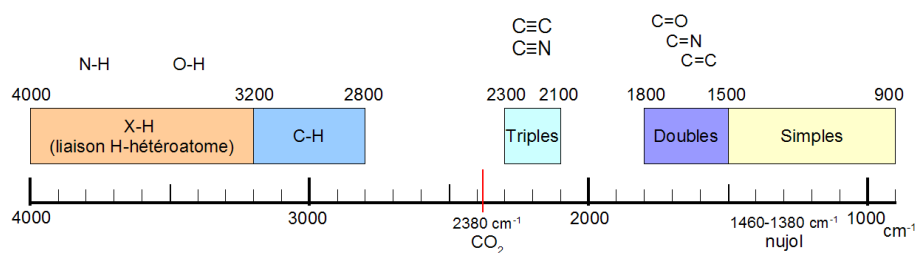


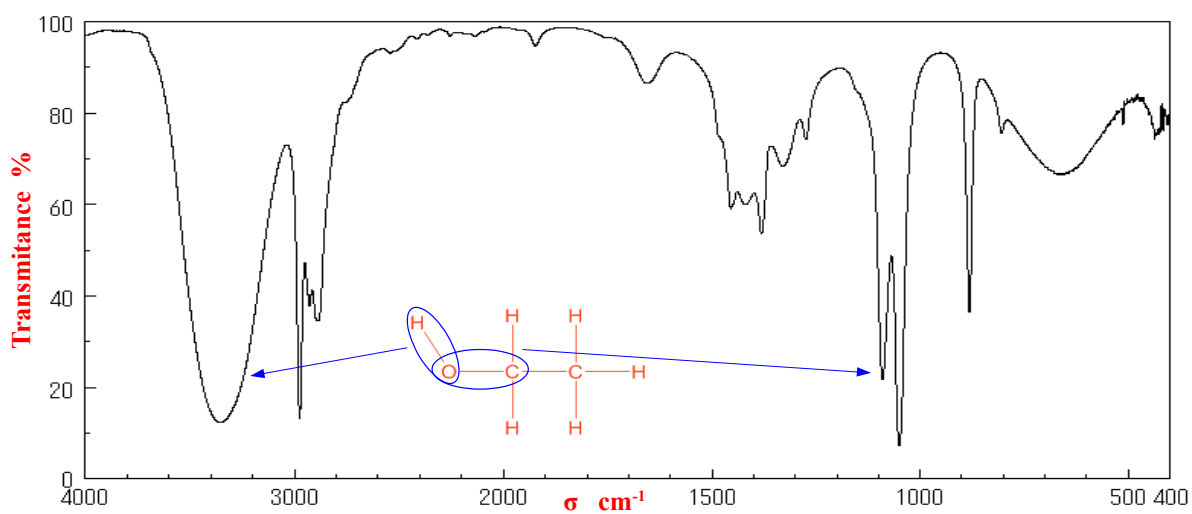
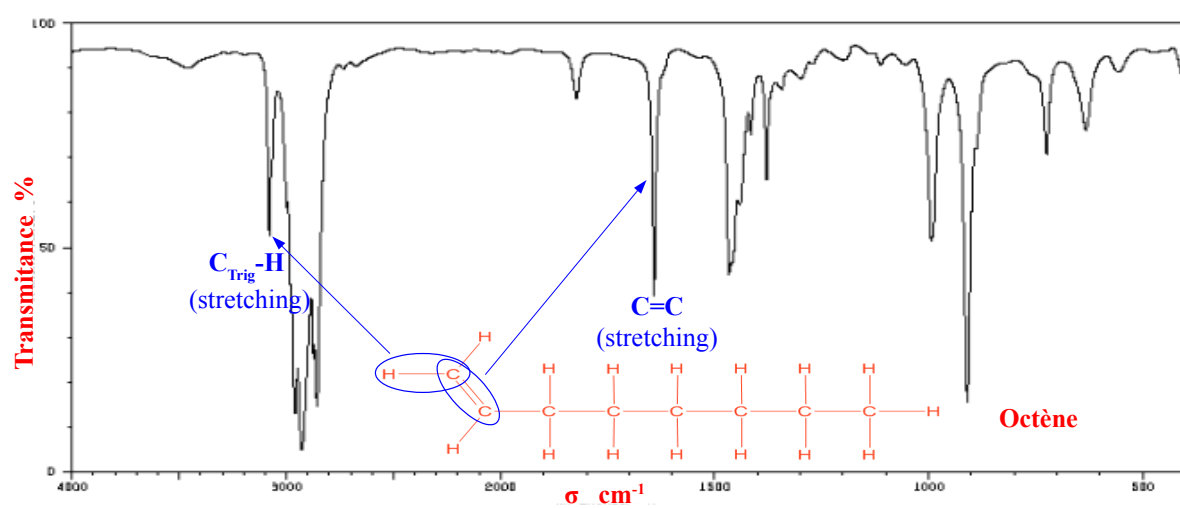
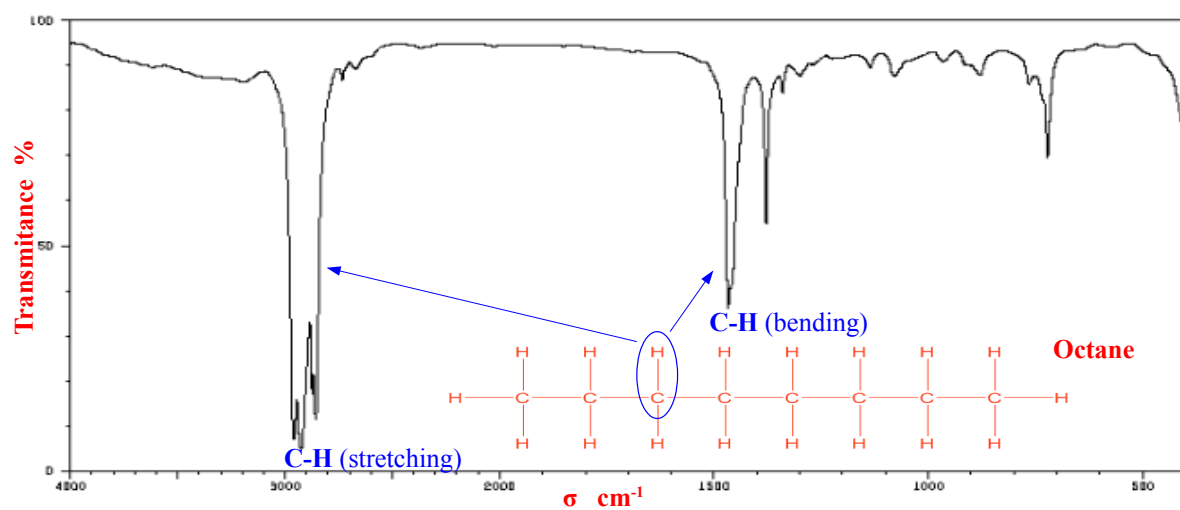
Table spectroscopique IR simplifiée :

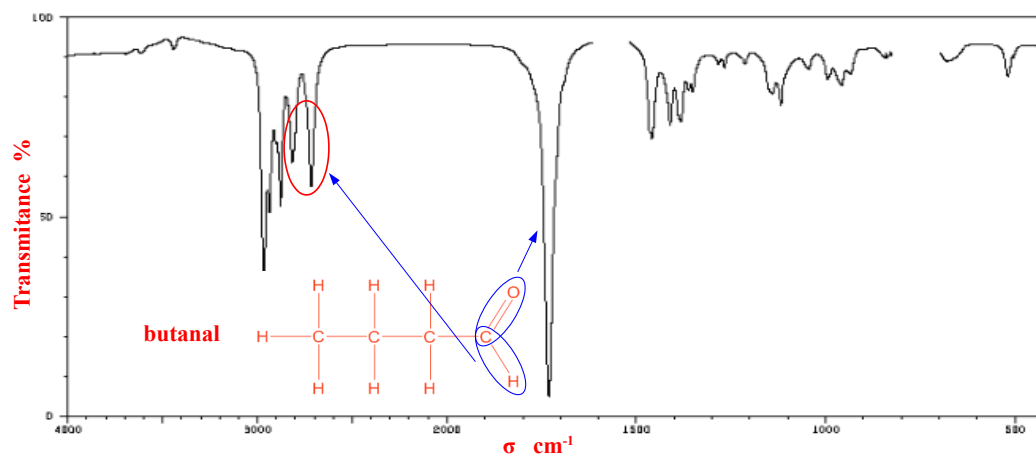
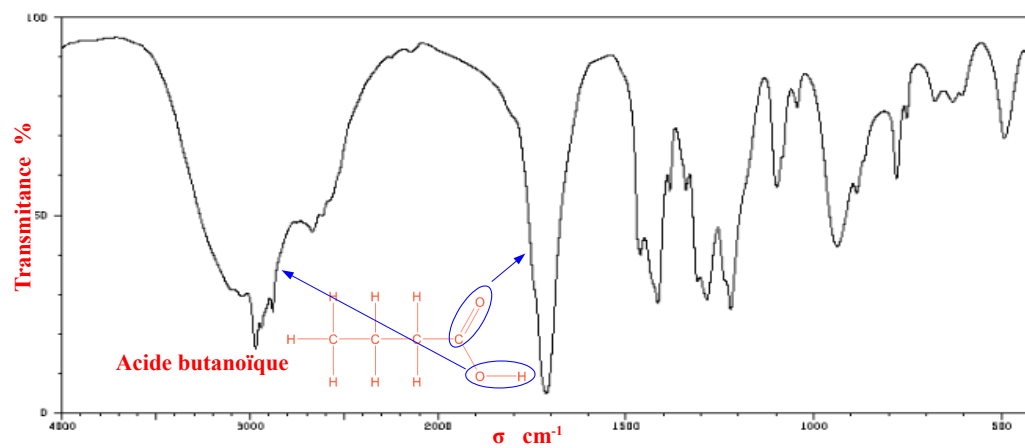
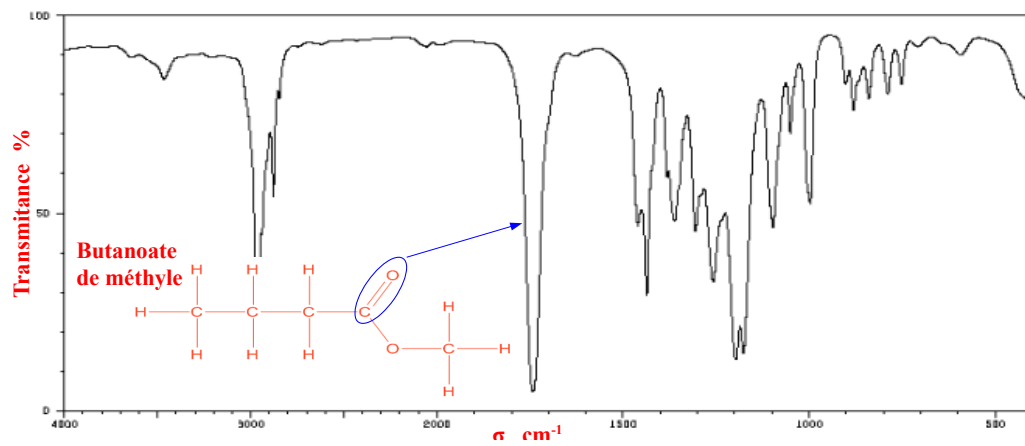
Liaison	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Intensité
O-H alcool libre	3500 - 3700	forte, fine
O-H alcool lié	3200 - 3400	forte, large
O-H acide carboxylique	2500 - 3200	forte à moyenne, large
N-H amine	3100 - 3500	moyenne
N-H amide	3100 - 3500	forte
N-H amine ou amide	1560 - 1640	forte ou moyenne
C _{tri} - H	3000 - 3100	moyenne
C _{tét} - H	2800 - 3000	forte
C = O ester	1700 - 1740	forte
C = O amide	1650 - 1740	forte
C = O aldéhyde et cétone	1650 - 1730	forte
C = O acide	1680 - 1710	forte

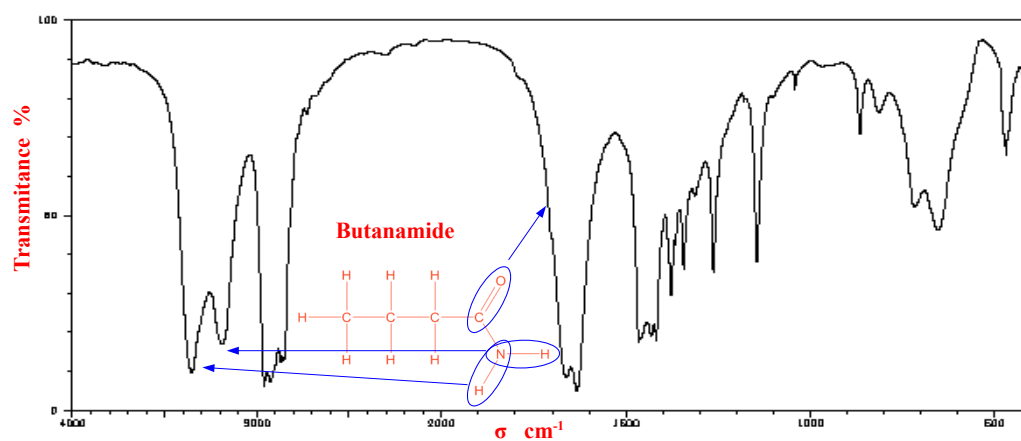
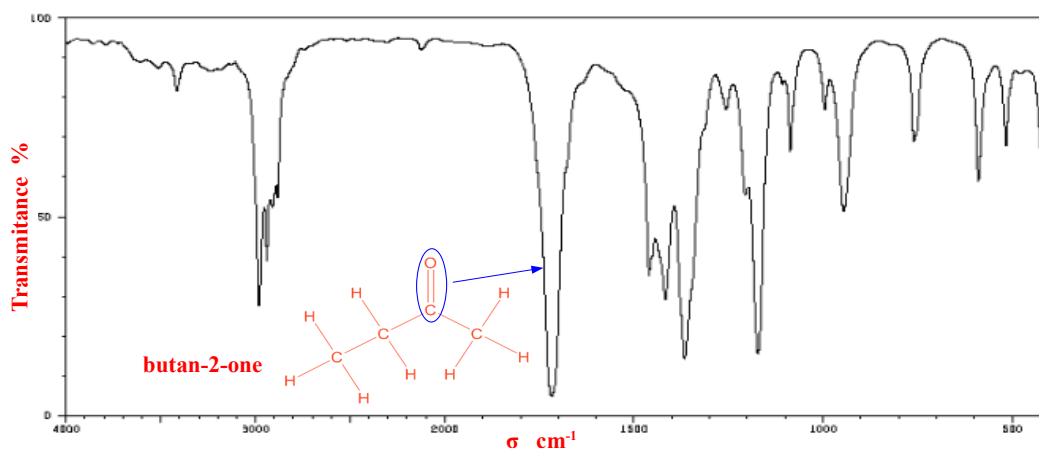
Remarque :

C_{tri} signifie que l'atome de carbone est trigonal, c'est-à-dire relié à trois voisins.

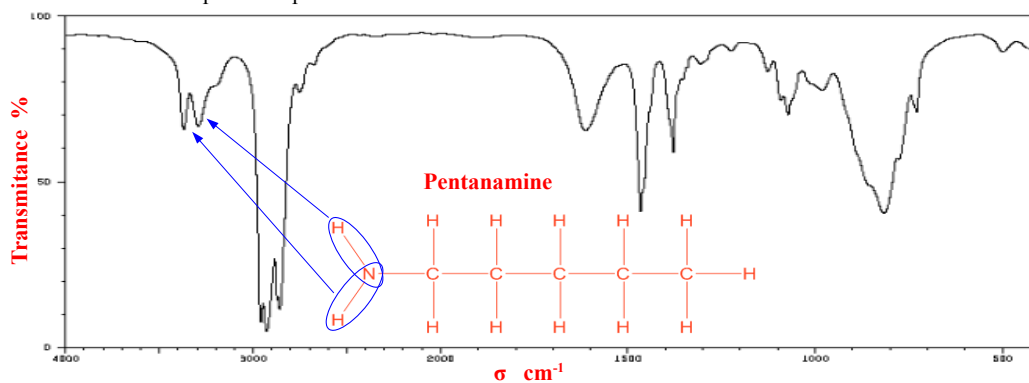
C_{tét} signifie que l'atome de carbone est tétragonal, c'est-à-dire relié à quatre voisins.







Voici ci-dessous le spectre de pentanamine.



L'environnement électronique de chaque noyau est alors caractérisé par une constante d'écran pour chaque noyau qui contiendra des contributions des deux effets dia- et paramagnétique et le champ local ressenti est donné par

$$B_{Local} = B_0(1 - \sigma)$$

La fréquence de résonance de chaque noyau dépendra donc directement de la constante d'écran :

$$v_L = v_0(1 - \sigma)$$

Une transformée de Fourier de ce signal oscillant (qui est une analyse fréquentielle de ce signal oscillant) donne le spectre RMN. Si tous les noyaux d'hydrogène de la molécule étaient strictement équivalents, la résonance se produirait pour tous à la même fréquence et la méthode n'aurait aucun intérêt. Mais tous les protons ne se comportent pas de la même manière, suivant leur environnement dans la molécule : la fréquence de résonance ne se produit pas exactement à la même valeur. On fait donc varier la fréquence ν du champ "perturbateur" de sorte que l'on provoque la résonance successive de tous les protons "équivalents".

On obtient un spectre de raies où sont positionnées, pour les différentes fréquences de résonance observées, les énergies absorbées lors des transitions provoquées pour chaque ensemble de protons équivalents.

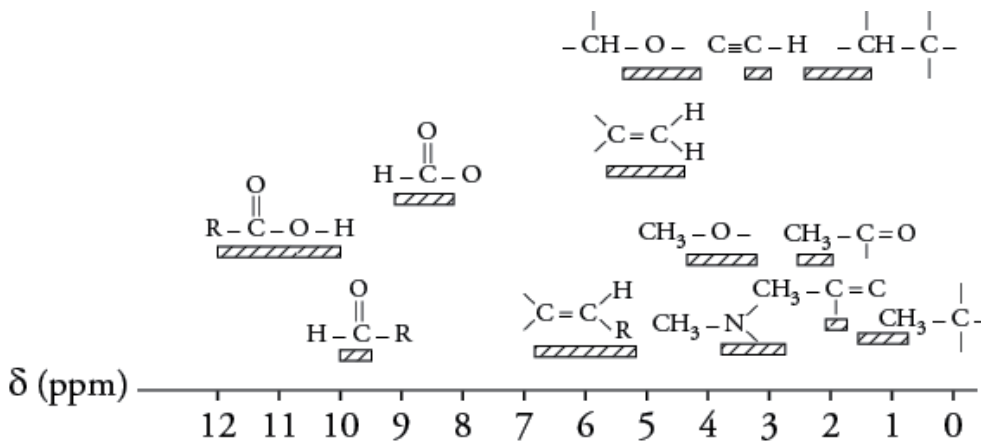
1 Le déplacement chimique

La différence de fréquence δ induite par les différents environnements électroniques est généralement appelée déplacement chimique, et il est pratique de la définir par rapport à une référence arbitraire et de l'exprimer en "ppm" en utilisant la relation suivante :

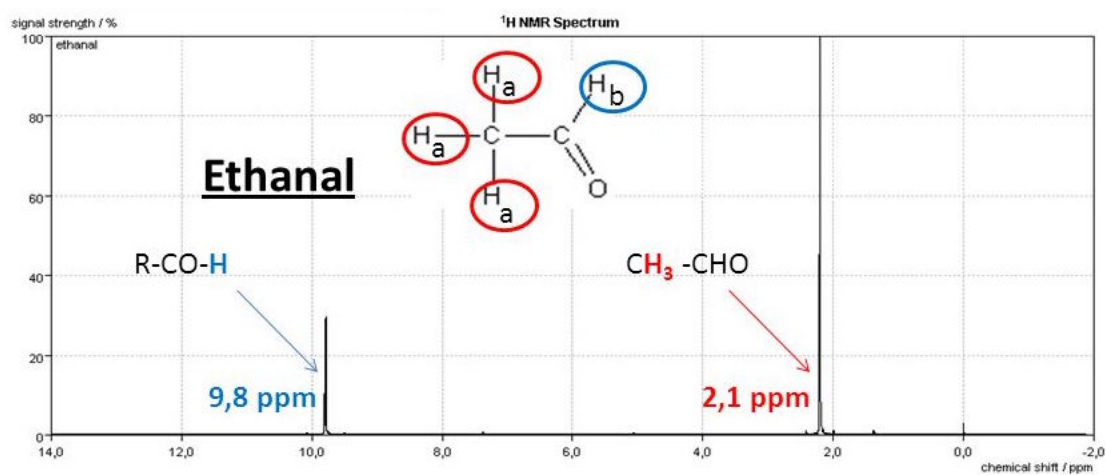
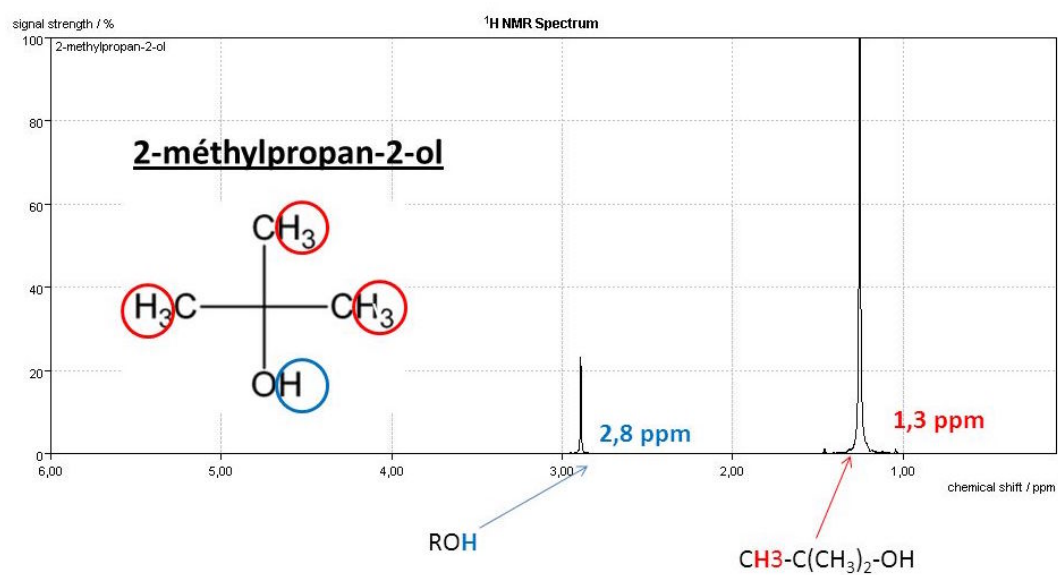
$$\delta = \frac{\nu - \nu_{ref}}{\nu_0} \times 10^6$$

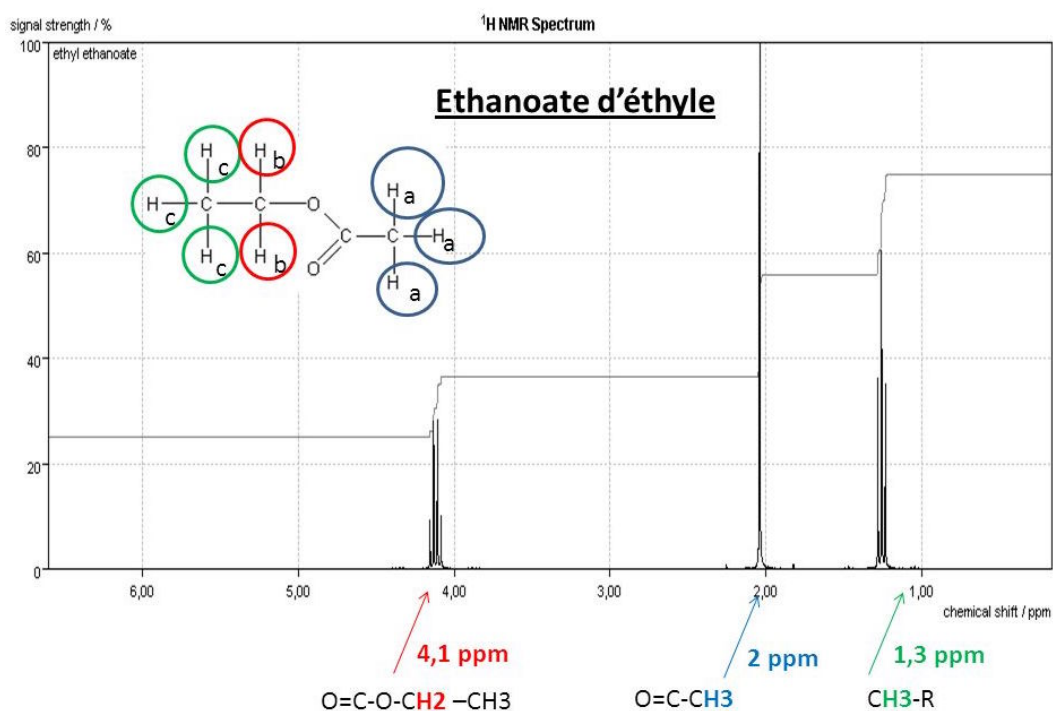
La référence choisie dépend de l'isotope étudié. Le tétraméthylsilane (ou TMS) est choisi en général.

Les gammes de déplacement chimique sont très diverses suivant les isotopes étudiés. Les ordres de grandeur de ces gammes sont donnés dans le tableau ci-dessus.



Exemples :





2 Les protons équivalents

Tous les atomes d'hydrogène ne résonnent pas à la même fréquence. Les protons ayant des environnements différents résonnent à des fréquences différentes, et réciproquement les protons possédant le même environnement chimique résonnent à la même fréquence : ils sont dits **équivalents**.

Dans une molécule, les noyaux des atomes d'hydrogène sont équivalents s'ils ont le même environnement chimique. Des protons équivalents sont représentés par le même signal sur le spectre. Par conséquent, le nombre de signaux dans un spectre de RMN est égal au nombre de groupes de protons équivalents dans la molécule étudiée.

Règle : En première approximation, on pourra considérer que des atomes d'hydrogène sont équivalents si

- Ils sont liés à un même atome de carbone engagé uniquement dans des liaisons simples.
- Ils sont liés à des atomes différents mais il existe entre eux une relation de symétrie simple.

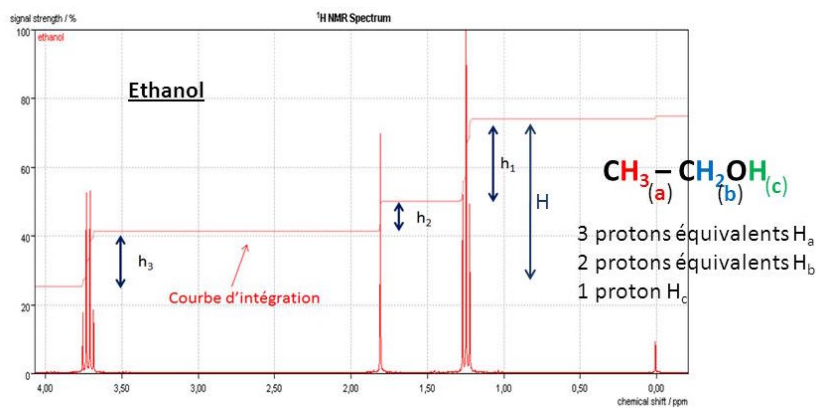
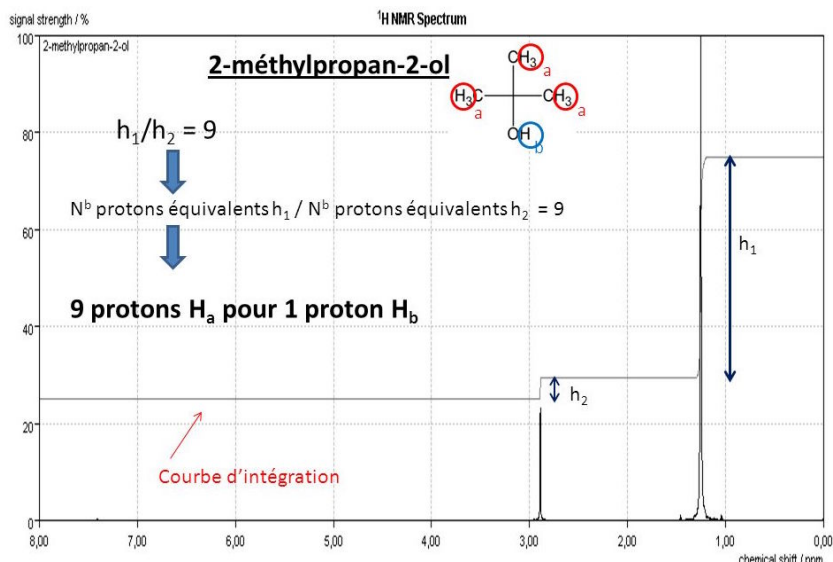
3 La courbe d'intégration

La **courbe d'intégration** donne le nombre de protons de chaque type.

L'aire sous la courbe d'un signal de RMN est proportionnelle au nombre de protons responsables de ce signal. La courbe d'intégration du spectre est constituée de paliers.

La hauteur de chaque saut vertical de la courbe d'intégration est proportionnelle au nombre de protons équivalents responsables du signal correspondant.

Exemples :



La hauteur H correspond à 6 H .

Par produit en croix, on trouve que :

- h_1 correspond à 3 protons, donc : CH_3
- h_2 correspond à 2 protons, donc : CH_2
- h_3 correspond à 1 proton, donc : OH

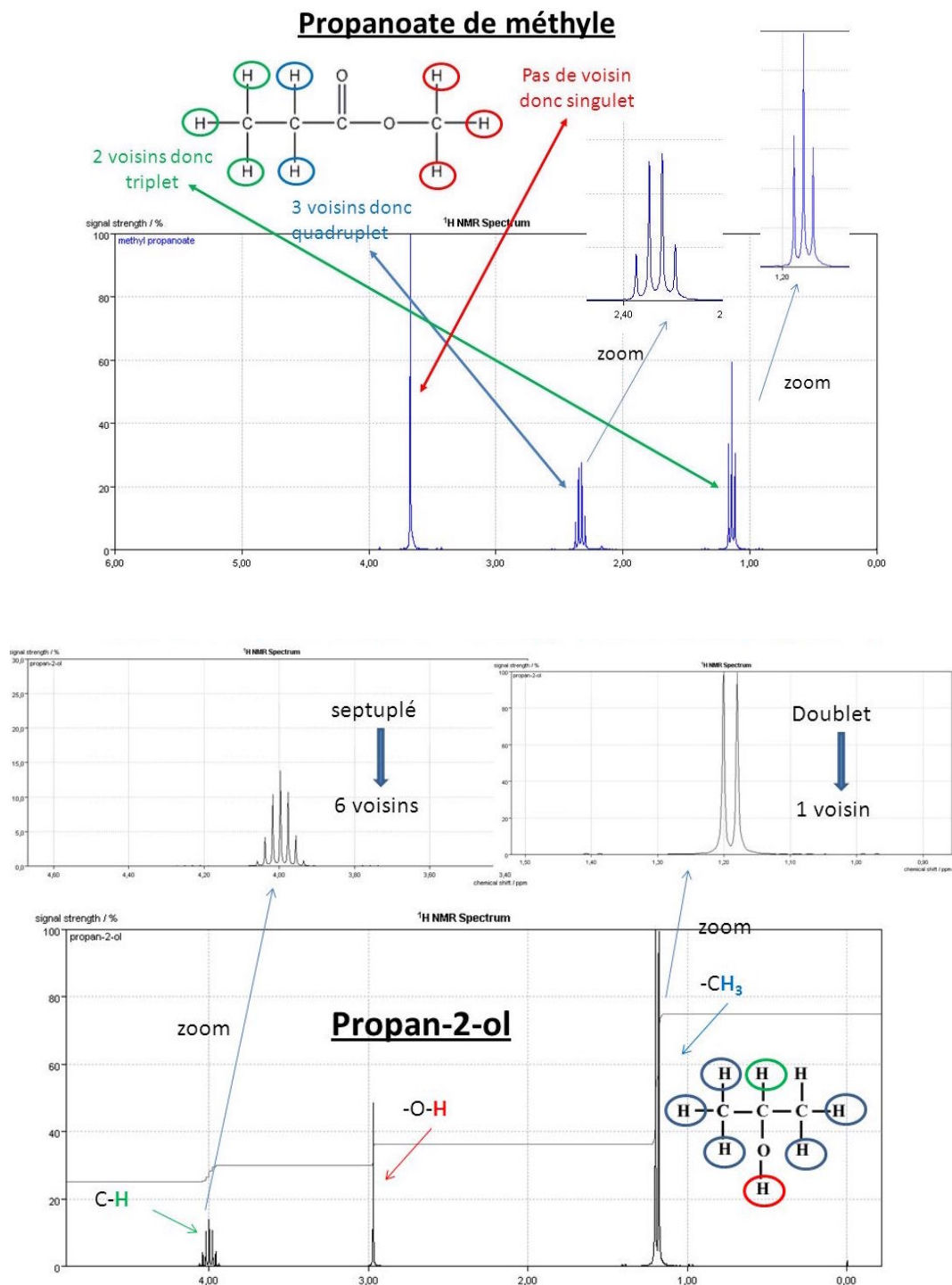
4 La multiplicité

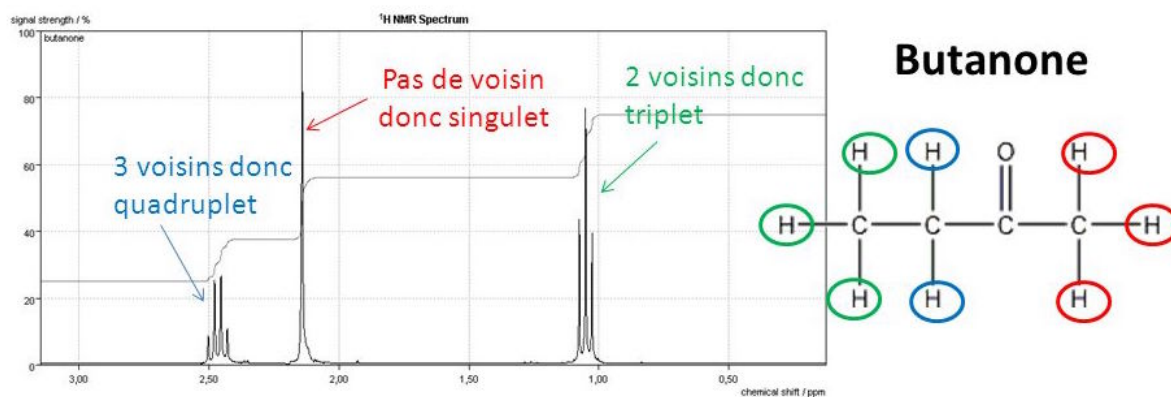
La **multiplicité** renseigne sur le nombre de protons voisins du proton étudié. Le signal de résonance peut comporter plusieurs pics et est alors appelé multiplet. Cette démultiplication des signaux est due aux interactions entre des protons voisins non équivalents.

Deux protons sont dits voisins s'ils sont séparés par trois liaisons, simples ou multiples.

Lorsqu'un proton ou un groupe de protons équivalents possèdent n protons voisins équivalents et éloignés de trois liaisons, le signal obtenu est constitué de $(n + 1)$ pics appelés $(n + 1)$ -uplets.

Exemples :





5 Méthode d'analyse des spectres RMN

Pour attribuer son spectre de RMN à une molécule, il faut :

- repérer dans la molécule les groupes de protons équivalents (le nombre de groupes est égale au nombre de signaux),
- déterminer les protons qui sont couplés et en déduire la forme des signaux en appliquant la règle des $(n + 1)$ uplet,
- déterminer le nombre de protons correspondant à chaque signal grâce à la courbe d'intégration,
- attribuer son déplacement chimique à chaque groupe de protons de la molécule,
- vérifier à l'aide de la table de données que les déplacements chimiques correspondent bien aux groupes caractéristiques.

Lorsque des protons sont proches d'un groupe électro négatif ($\text{C}=\text{O}$, $-\text{NH}-$, $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{O}-$), leur déplacement chimique peut-être supérieur à celui indiqué dans les tables de données.

Deuxième partie

Comprendre

Mouvement et quantité de mouvement

1 Choix d'un référentiel

Assis dans un TGV roulant à 320 km/h, suis-je immobile ou en mouvement ?

Immobile par rapport à mon siège, mais en mouvement par rapport aux rails !

La nécessité d'écrire "par rapport à " montre très bien que le mouvement est relatif.

Définition

La position ou le mouvement d'un objet doivent toujours être décrits par rapport à un autre objet de référence appelé **référentiel**.

Définition

Un référentiel est un repère d'espace associé à un repère de temps.

Il existe une infinité de référentiels différents, mais seulement trois nous seront utiles.

→ Référentiel terrestre

Propriété

C'est un repère orthonormé dont l'origine est fixée au sol terrestre auquel est associé un repère de temps

→ Référentiel géocentrique

Propriété

C'est un repère orthonormé dont l'origine est fixée au centre de la Terre et les trois axes dirigés vers des étoiles fixes, auquel est associé un repère de temps.

→ Référentiel héliocentrique

Propriété

C'est un repère orthonormé dont l'origine est fixée au centre du Soleil et les trois axes dirigés vers des étoiles fixes, auquel est associé un repère de temps

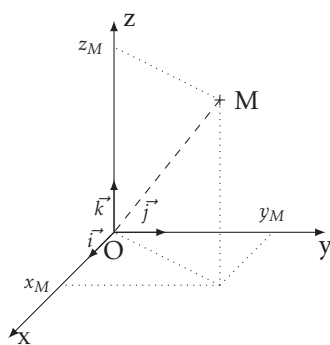
2 Vecteurs position, vitesse et accélération

Définition

Un vecteur possède quatre caractéristiques :

- Une direction : droite sur laquelle repose le vecteur
- Un sens : deux sens possibles par direction
- Une origine : point d'où part le vecteur
- Une valeur : c'est aussi sa norme

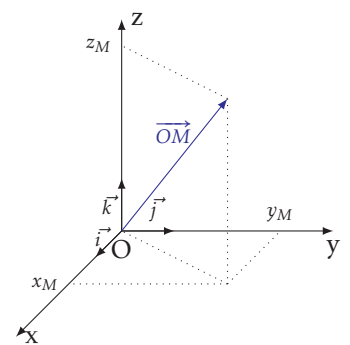
a Vecteur position



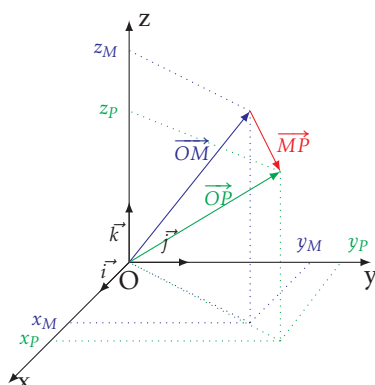
Dans le référentiel et pour une date t , la position d'un point M est repérée par ses coordonnées x_M, y_M, z_M

On définit le vecteur position $\overrightarrow{OM}$ par :

$$\overrightarrow{OM} = x_M \cdot \vec{i} + y_M \cdot \vec{j} + z_M \cdot \vec{k}$$
$$\text{et } \|\overrightarrow{OM}\| = \sqrt{x_M^2 + y_M^2 + z_M^2}$$



b Vecteur vitesse



Si le point M se déplace, sa position varie au cours du temps. On peut ainsi repérer le vecteur variation de position du point M entre deux dates ($\overrightarrow{MP}$).

Mais cette position varie-t-elle vite ou pas ?

Définition

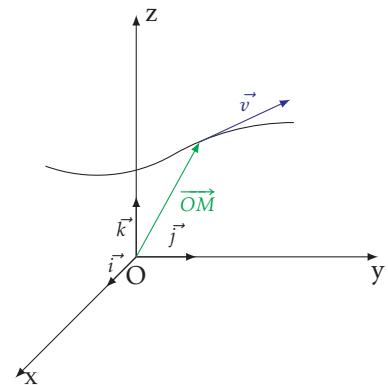
Le vecteur vitesse est défini comme étant le vecteur déplacement $\overrightarrow{MP}$ par unité de temps, soit :

$$\vec{v} = \frac{\overrightarrow{MP}}{\Delta t} = \frac{\Delta \overrightarrow{OM}}{\Delta t}$$

Propriété

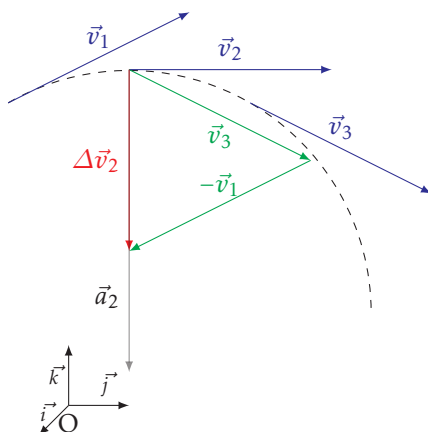
Le vecteur vitesse est caractérisé par :

- Sa direction tangente à la trajectoire.
- Le même sens que le mouvement.
- L'origine au point considéré.
- Une valeur en m.s^{-1}



c Vecteur accélération

Dans la vie courante, accélérer signifie augmenter sa vitesse. Mais pour le physicien :



Définition

Le vecteur accélération correspond à la variation du vecteur vitesse par rapport au temps.

$$\vec{a} = \frac{\Delta \vec{v}}{\Delta t}$$

Propriété

Il est caractérisé par :

- Sa direction parallèle au vecteur $\Delta \vec{v}$
- Le même sens que le vecteur variation de vitesse.
- L'origine au point considéré.
- Une valeur en m.s^{-2}

Pour le physicien, il y a accélération dès que le vecteur vitesse varie :

- soit en valeur.
- soit en direction.

3 Quelques mouvements particuliers

Pour toutes les figures suivantes, la durée entre deux points successifs est constante.

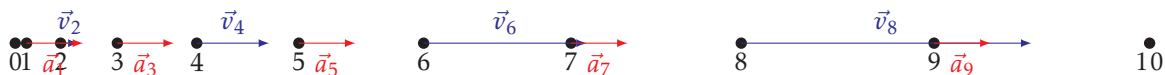
1 Mouvement rectiligne

Comme son nom l'indique plutôt bien, le mouvement a lieu en ligne droite ! Mais il peut être :

- Uniforme : le vecteur vitesse $\vec{v}$ se conserve au cours du temps et la distance entre deux points successifs est identique.



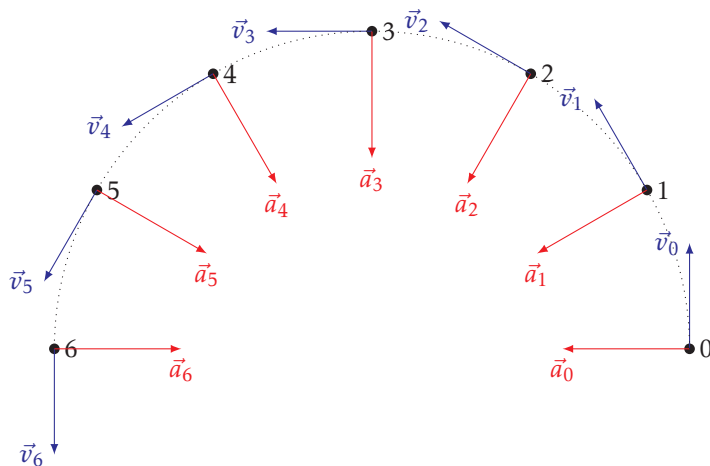
- Accéléré : la valeur du vecteur vitesse $\vec{v}$ augmente au cours du temps, mais sa direction est conservée. L'écart entre deux points successifs augmente.



Ici, le vecteur accélération $\vec{a}$ est invariant : on dit que le mouvement est **uniformément accéléré**.

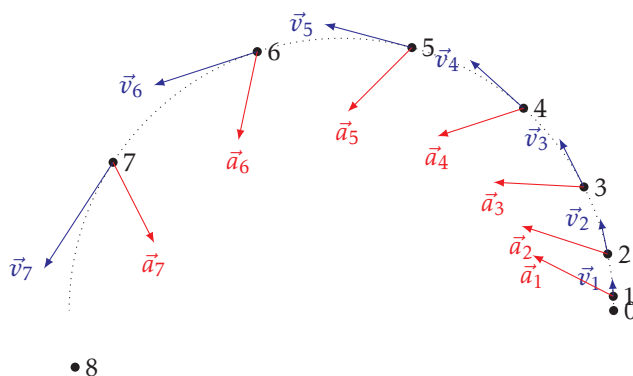
2 Mouvement circulaire

- Uniforme : la valeur (longueur) du vecteur vitesse reste constante ; seule sa direction change.



Le vecteur vitesse varie (sa direction),
il y a donc
accélération !

- Accéléré : dans le sens usuel, c'est à dire que la valeur de la vitesse varie (en plus de sa direction).



Le vecteur vitesse varie (direction et valeur),
il y a donc
vraiment
accélération !

4 Vecteur quantité de mouvement

1 Effets d'une force.

Comment se fait-il que le mouvement d'un objet puisse changer au cours du temps ?

On pourrait aussi se demander :

Qu'est-ce qu'un mouvement qui ne change pas ? Et pourquoi ne change-t-il pas ?

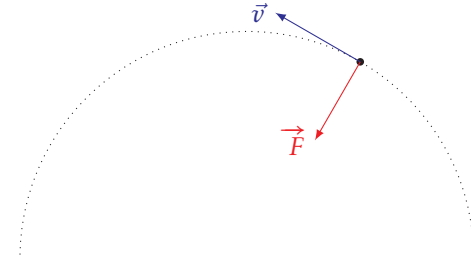
Pour que le mouvement soit modifié, il faut une action extérieure appelée **force**.

Cette force peut avoir deux effets différents :

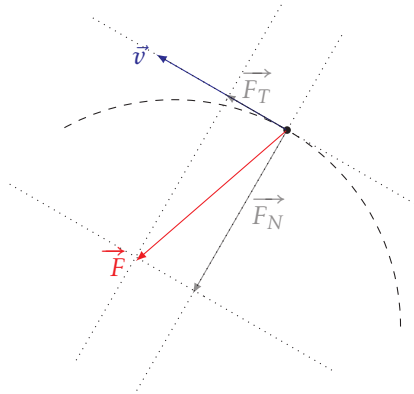
- Modifier la valeur de la vitesse. (voir le mouvement rectiligne accéléré)
Les vecteurs force et vitesse sont colinéaires.
S'ils sont de même sens, le mouvement est accéléré, sinon il est freiné.
- Modifier la direction du vecteur vitesse.

$$\vec{F} = \vec{F}_T + \vec{F}_N$$

Les vecteurs force et vitesse doivent être orthogonaux.
Le vecteur force n'a pas de composante (coordonnée) suivant le vecteur vitesse.
Seule la direction est modifiée, pas la valeur de la vitesse.



- Ou les deux.



$$\vec{F} = \vec{F}_T + \vec{F}_N$$

La composante $\vec{F}_T$ fait varier la valeur de la vitesse, alors que la composante $\vec{F}_N$ dévie le solide de sa trajectoire rectiligne.

2 Système isolé.

On appellera **système**, l'objet ou l'ensemble d'objets **choisi** pour l'étude du mouvement.

Un système est isolé, s'il n'est soumis à aucune force.

Inutile de dire qu'il n'en existe aucun à la surface de la Terre ! En existe-t-il d'ailleurs ?

Un système est **pseudo-isolé**, si toutes les forces extérieures agissant sur lui se compensent.

C'est déjà beaucoup plus courant !

3 Quantité de mouvement.

Définition

On appelle vecteur quantité de mouvement $\vec{p}$ d'un système de masse m , le produit de sa masse par le vecteur vitesse $\vec{v}$ de son centre d'inertie.

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

Il s'exprime en $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

Ne pas confondre avec le poids noté $\vec{P}$ (avec une majuscule).

4 Principe de l'inertie. (première loi de Newton)

En seconde :

Dans un référentiel galiléen, le centre d'inertie d'un système pseudo-isolé persévère dans un mouvement rectiligne uniforme et réciproquement.

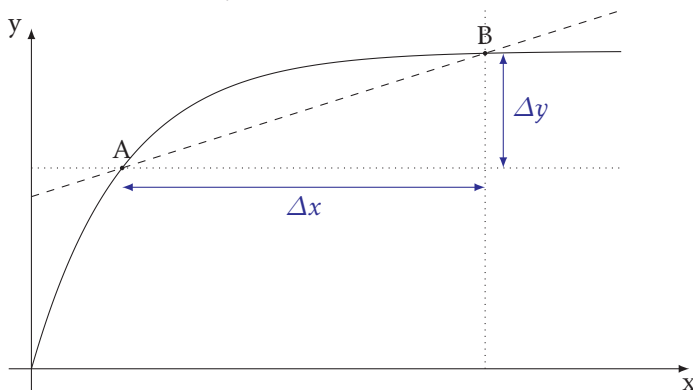
En terminale :

Définition

Dans un référentiel galiléen, le vecteur quantité de mouvement d'un système pseudo-isolé se conserve et réciproquement.

Notion de dérivée.

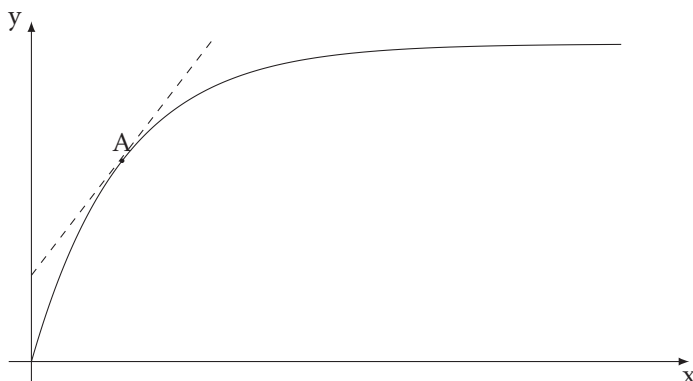
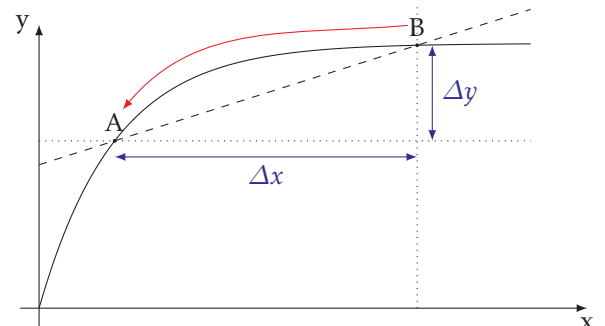
Soit une grandeur y variant en fonction d'une autre grandeur x et deux points **A** et **B** appartenant à la représentation graphique $y = f(x)$



La grandeur y évolue entre les points A et B.

En moyenne, elle varie de $\frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$

Que se passe-t-il quand le point B se rapproche de A ?
Quand x_B tend vers x_A ?
Quand Δx tend vers zéro ?



La droite (AB) tend vers la tangente à la courbe au point A.

Que devient la pente de cette tangente ?
c'est-à-dire l'évolution de la grandeur y en fonction de x au point A ?

Que devient la pente $\frac{\Delta y}{\Delta x}$ quand Δx tend vers zéro ?

C'est-à-dire, que devient : $\lim_{x_B \rightarrow x_A} \frac{y_B - y_A}{x_B - x_A}$ ou encore $\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta y}{\Delta x} \right)_A$?

Tout le monde l'aura reconnu !

Il s'agit de la dérivée de la grandeur y en fonction de la variable x au point A !

- Si la grandeur y est la position d'un point en fonction du temps, alors la variation de la position au cours du temps (appelée vitesse) s'écrit :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta OM}{\Delta t} \right)_A = \left(\frac{dOM}{dt} \right)_A = v_A$$

- Si la grandeur y est la vitesse d'un point en fonction du temps, alors la variation de la vitesse au cours du temps (appelée accélération) s'écrit :

$$\lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta v}{\Delta t} \right)_A = \left(\frac{dv}{dt} \right)_A = a_A$$

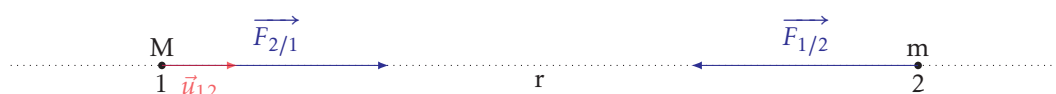
$\left(\frac{dv}{dt} \right)_A$ se lit : dérivée de la vitesse en fonction du temps au point A .

Champ de forces et mouvement

I Notion de champ

1 Champ de gravitation

Un objet de masse M exerce une **force de gravitation** sur un autre objet de masse m situé à une distance r telle que :



$$\vec{F}_{1/2} = -G \times \frac{Mm}{r^2} \vec{u}_{12} = -\vec{F}_{2/1}$$

Où $\vec{u}_{12}$ est un vecteur unitaire.

Que se passe-t-il s'il n'y a plus d'objet massique en 2 ?
Autrement dit : reste-t-il "quelque chose" de l'objet 1 de masse M , en 2 ?

La force de gravitation exercée par 1 sur 2, peut aussi être écrite sous la forme :

$$\vec{F}_{1/2} = m \times \left(-G \times \frac{M}{r^2} \vec{u}_{12} \right)$$

$\vec{G}(r)$

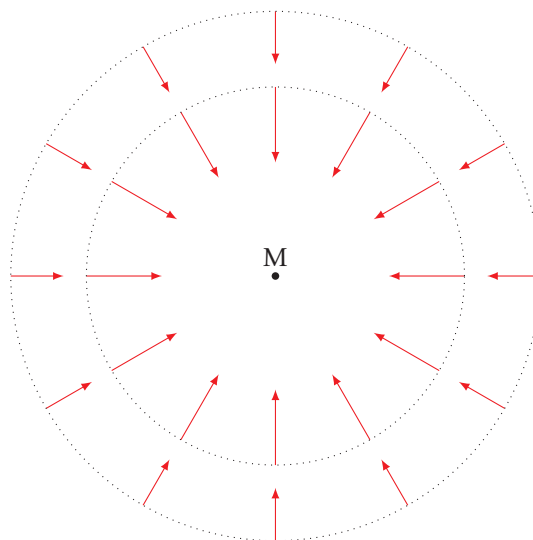
Définition

$\vec{G}(r)$ est appelé vecteur champ de gravitation créé par l'objet massique M et ne dépend que de sa masse M et de la distance r .

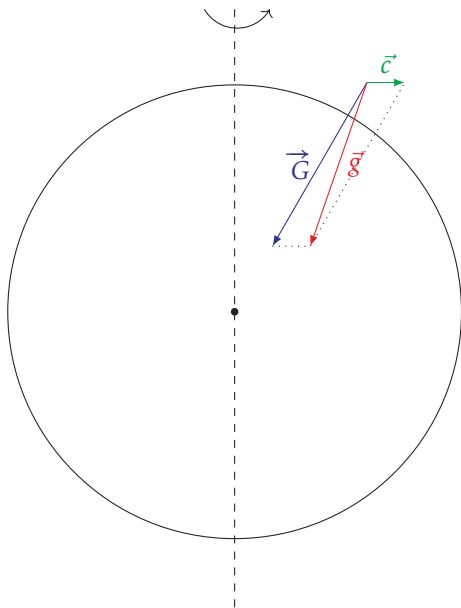
Il existe même si rien n'est en 2 !

Il est centripète et à symétrie sphérique.

Sa valeur diminue avec le carré de la distance.



2 Champ de pesanteur



Les pieds posés à la surface de la Terre, le champ ressenti est légèrement différent du champ de gravitation à cause de la rotation de la Terre sur elle-même.

Le vecteur champ de gravitation passe par le centre de la Terre, mais il faut tenir compte de l'effet centrifuge de la rotation de la Terre.

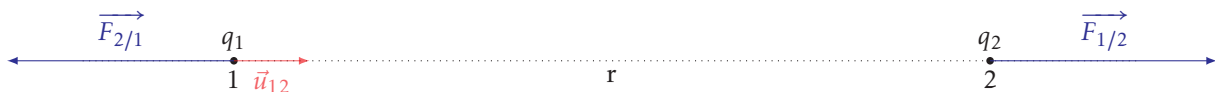
Le vecteur champ de pesanteur est donc différent du vecteur champ de gravitation et ne passe plus par le centre de la Terre.

$$\vec{g} = \vec{G} + \vec{c}$$

Où $\vec{c}$ est dû à "l'effet centrifuge".

3 Champ électrique

Tout comme la force gravitation, deux charges électriques ponctuelles exercent l'une sur l'autre une force électrique telle que :



$$\vec{F}_{1/2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u}_{12} = -\vec{F}_{2/1}$$

Où $\vec{u}_{12}$ est un vecteur unitaire.

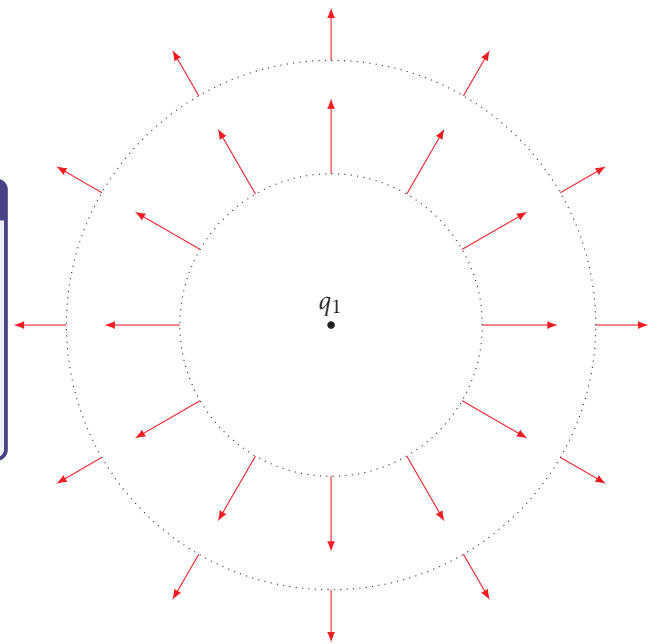
Mais, à la différence de la force de gravitation, la force électrostatique peut-être répulsive si les charges électriques sont de même signe.

De la même manière, reste-t-il "quelque chose" de la charge 1 en 2 ?

À partir de l'équation, on peut écrire : $\vec{F}_{1/2} = q_2 \times \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \times \frac{q_1}{r^2} \vec{u}_{12} = q_2 \times \vec{E}(r)$

Définition

$\vec{E}(r)$ est appelé vecteur champ électrostatique créé par la charge q_1 et ne dépend que de sa charge q_1 et de la distance r .
Il existe même si rien n'est en 2 !
Il est centrifuge et à symétrie sphérique.
Sa valeur diminue avec le carré de la distance.



II Deuxième loi de Newton

On appelle résultante ($\sum \vec{F}_{ext}$) des forces extérieures agissant sur un système, la somme vectorielle de ces dernières.

$$\sum \vec{F}_{ext} = \vec{F}_1 + \vec{F}_2 + \dots + \vec{F}_n = \sum_{i=1}^n \vec{F}_i$$

Définition

La résultante des forces extérieures agissant sur un système est égale à la dérivée par rapport au temps du vecteur quantité de mouvement de son centre d'inertie.

$$\sum \vec{F}_{ext} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \frac{d(m\vec{v})}{dt}$$

En mécanique classique, la masse d'un corps est invariante au cours du mouvement, donc :

$$\frac{d(m\vec{v})}{dt} = \underbrace{\frac{dm}{dt}}_{=0} \vec{v} + m \frac{d\vec{v}}{dt} = m\vec{a}$$

La deuxième loi de Newton devient donc :

$$\sum \vec{F}_{ext} = m\vec{a}$$

Dès qu'un objet subit une résultante de force non nulle, le mouvement de son centre d'inertie ne sera plus rectiligne uniforme !



Mouvements dans un champ de pesanteur uniforme

Définition

Un champ est uniforme si le vecteur champ se conserve en tout point de l'espace. Nous considérerons que c'est localement le cas pour le champ de pesanteur à la surface de la Terre.

Pour toute étude de mouvement d'un solide dans un champ de pesanteur uniforme, il sera nécessaire de :

- Définir le référentiel d'étude
- Bien définir le système étudié.
- Effectuer un bilan exhaustif des actions extérieures agissant sur le système.
- Utiliser la deuxième loi de Newton.

C'est parti !

- Référentiel : terrestre supposé galiléen le temps du lancer.
- Système : le solide considéré (un javelot par exemple).
- Bilan des actions extérieures : nous considérons la chute libre, c'est-à-dire que seul le poids agit sur le système (la poussée d'Archimède et les frottements dûs à l'air sont négligés.)
- Application de la deuxième loi de Newton :

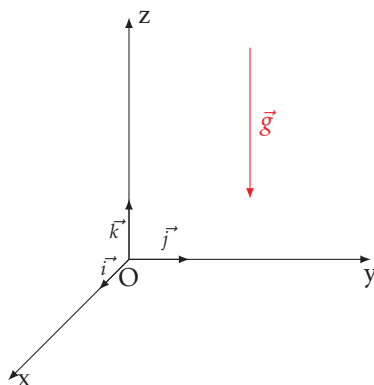
$$\begin{array}{ccc} & \vec{P} = m\vec{a} & \\ \text{Causes} \swarrow & & \searrow \text{Conséquences} \end{array}$$

Deux vecteurs sont **égaux** si leurs **coordonnées** sont **égales**.

Dans le référentiel terrestre orthonormé, l'équation précédente s'écrit :

$$\vec{P} \begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = m\vec{a} \begin{pmatrix} a_x \\ a_y \\ a_z \end{pmatrix} = m\vec{g} \begin{pmatrix} g_x \\ g_y \\ g_z \end{pmatrix}$$

1 Equations horaires.



La projection du vecteur champ de pesanteur $\vec{g}$ permet d'obtenir ses coordonnées.

$$\begin{cases} a_x = g_x = 0 \\ a_y = g_y = 0 \\ a_z = g_z = -g \end{cases}$$

Pour trouver les coordonnées du vecteur vitesse, il faut intégrer les équations :

$$\begin{cases} v_x(t) = a_x t + v_{0x} = v_{0x} \\ v_y(t) = a_y t + v_{0y} = v_{0y} \\ v_z(t) = a_z t + v_{0z} = -gt + v_{0z} \end{cases}$$

Ces équations sont valables pour toutes les dates et en particulier à la date $t = 0$ s, donc :

$$\begin{cases} v_x(0) = v_{0x} \\ v_y(0) = v_{0y} \\ v_z(0) = v_{0z} \end{cases}$$

qui sont les coordonnées du vecteur vitesse à $t = 0$ s, obtenues par projections du vecteur vitesse $\vec{v}_0$ sur les trois axes.

Il faut intégrer une nouvelle fois pour trouver les équations horaires des coordonnées du vecteur position :

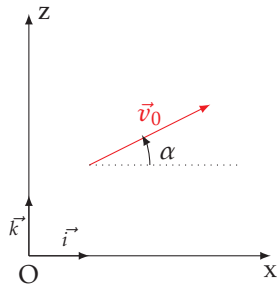
$$\begin{cases} x(t) = v_{0x}t + x_0 \\ y(t) = v_{0y}t + y_0 \\ z(t) = -g\frac{t^2}{2} + v_{0z}t + z_0 \end{cases}$$

où $\begin{cases} x_0 \\ y_0 \\ z_0 \end{cases}$ sont les coordonnées de la position à $t = 0$ s.

Comment simplifier un peu ces équations ?

Comme chacun sait, un vecteur porté par une droite, appartient à un plan.

Ainsi, le physicien peut choisir le repère d'étude de manière à ce que le vecteur vitesse $\vec{v}_0$ soit dans un plan simple, par exemple le plan $y(t) = 0$, c'est-à-dire :



$$\begin{cases} v_{x0} = v_0 \cos \alpha \\ v_{y0} = 0 \\ v_{z0} = v_0 \sin \alpha \end{cases}$$

Ainsi, les équations :

On a :

Cela devient :

$$\begin{cases} v_x(t) = v_0 \cos \alpha \\ v_y(t) = a_y t + v_{0y} = 0 \\ v_z(t) = -gt + v_0 \sin \alpha \end{cases}$$

$$\begin{cases} x(t) = v_0 \cos \alpha t + x_0 \\ y(t) = y_0 \\ z(t) = -g\frac{t^2}{2} + v_0 \sin \alpha t + z_0 \end{cases}$$

Définition

La trajectoire est le chemin suivi par le centre d'inertie du solide indépendamment de la date.

2

Il faut donc éliminer le temps des équations pour obtenir une équation de la forme $z = f(x)$.

D'après (1), $t = \frac{x - x_0}{v_0 \cos \alpha}$ qu'il suffit de remplacer dans $z(t)$:

$$z(x) = -g \frac{(x - x_0)^2}{2v_0^2 \cos^2 \alpha} + (x - x_0) \tan \alpha + z_0$$

Définition

La portée est distance horizontale parcourue par le solide pour la même altitude que le point de lancement.

3

Le plus simple est de choisir $z_0 = 0$ ce qui implique que pour $z(x) = 0$ on obtient :

$$\text{soit } x = 0, \text{ soit } x_p = p = \frac{2v_0^2 \sin \alpha \cos \alpha}{g} = \frac{v_0^2 \sin(2\alpha)}{g}$$

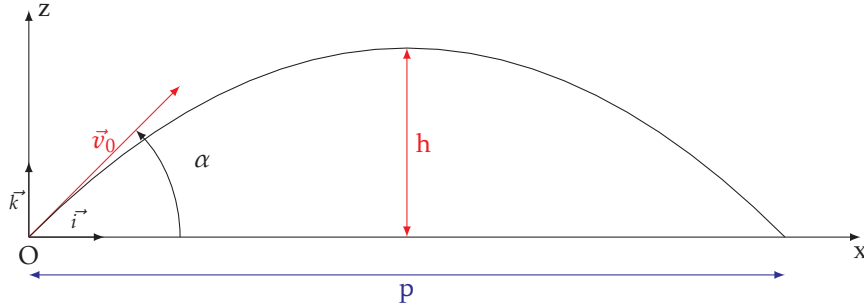
Définition

La flèche est l'altitude la plus élevée par rapport au point de lancement.

4

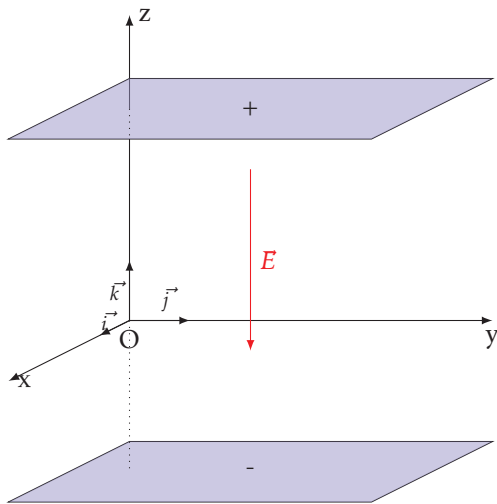
Un extrêmmum est obtenu lorsque la dérivée de la fonction s'annule, donc, la flèche est atteinte quand

$$\frac{dz}{dx} = 0, \text{ soit } h = z_{\max} = \frac{v_0^2 \sin^2 \alpha}{2g}$$



IV Mouvements dans un champ électrique uniforme

Dans toute la suite, nous supposons que le champ électrique $\vec{E}$ est uniforme en tout point de l'espace. (donc entre deux plaques métalliques chargées)



Une particule chargée (q) arrive, avec une vitesse initiale $\vec{v}_0$, dans une zone de l'espace où règne un champ électrique uniforme E .

Ecrire les équations horaires du mouvement, puis l'équation de la trajectoire.

On négligera les forces de frottements et le poids devant la force électrique.

On rappelle : $\vec{F} = q \cdot \vec{E}$

Et $E = \frac{U}{d}$ si U est la tension électrique appliquée entre les plaques et d la distance qui les séparent.

Mouvements dans l'espace

I Lois de Kepler

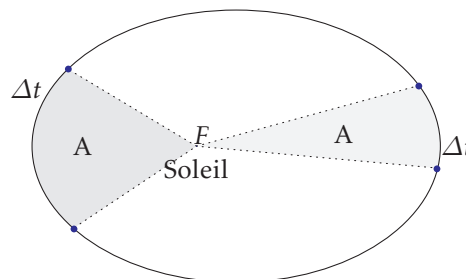
1 Première loi

Les planètes décrivent une ellipse dont le Soleil occupe un des deux foyers.

Le mouvement est donc plan !

2 Deuxième loi (loi des aires)

Le segment Soleil-Planète balaie des aires égales pendant des durées égales.



3 Troisième loi

Le rapport du carré de la période de révolution par le cube du demi-grand axe de l'ellipse est constante.

$$\frac{T^2}{a^3} = \text{cste}$$

II Mouvement des planètes et des satellites

Pour simplifier, le mouvement de la planète ou du satellite sera considéré circulaire.

a. Choix du référentiel.

Pour un satellite autour de la Terre (comme la Lune), l'étude sera menée dans un référentiel géocentrique.

Pour une planète autour du Soleil, on utilisera un référentiel héliocentrique.

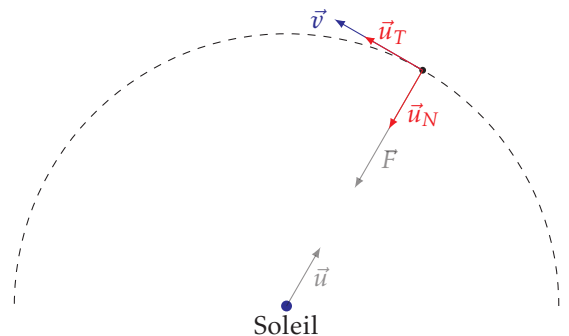
b. Bilan des actions extérieures.

La planète ou le satellite se déplaçant dans le vide, la seule force agissant est donc la force de gravitation.

c. Application de la deuxième loi de Newton.

L'application de la deuxième loi de Newton amène à :

$$\vec{F} = -G \frac{mM_S}{r^2} \cdot \vec{u} = m\vec{a}$$



On définit une nouvelle base, dite **base de Frenet**, dont l'origine se trouve au centre de la planète et deux vecteurs unitaires, l'un tangent $\vec{u}_T$ et l'autre normal $\vec{u}_N$ à la trajectoire.

On montre que dans la base de Frenet :

$$\vec{a} = \frac{dv}{dt} \cdot \vec{u}_T + \frac{v^2}{r} \cdot \vec{u}_N$$

Dans la base de Frenet, l'équation (c.) devient :

$$\vec{F} = G \frac{mM_S}{r^2} \cdot \vec{u}_N = m \frac{dv}{dt} \cdot \vec{u}_T + m \frac{v^2}{r} \cdot \vec{u}_N$$

En comparant les termes suivant les deux vecteurs unitaires $\vec{u}_T$ et $\vec{u}_N$, on trouve :

$$\begin{cases} \frac{dv}{dt} = 0 \\ \frac{GM_S}{r^2} = \frac{v^2}{r} \end{cases}$$

Si $\frac{dv}{dt} = 0$, alors, le mouvement est uniforme !

La force radiale induit une modification de la direction du mouvement, mais n'influe pas la valeur de la vitesse.

La deuxième expression montre un lien entre la vitesse de la planète dans sa rotation autour du Soleil et la distance à laquelle elle se trouve de lui.

À chaque orbite correspond une vitesse déterminée !

$$v = \sqrt{\frac{GM_S}{r}}$$

Sachant que la période de révolution de la planète est le temps mis pour réaliser un tour complet :

$$T = \frac{2\pi r}{v}$$

$$\text{on en déduit : } \frac{T^2}{r^3} = \frac{4\pi^2}{GM_S} : \text{ la troisième loi de Kepler !}$$

III Applications

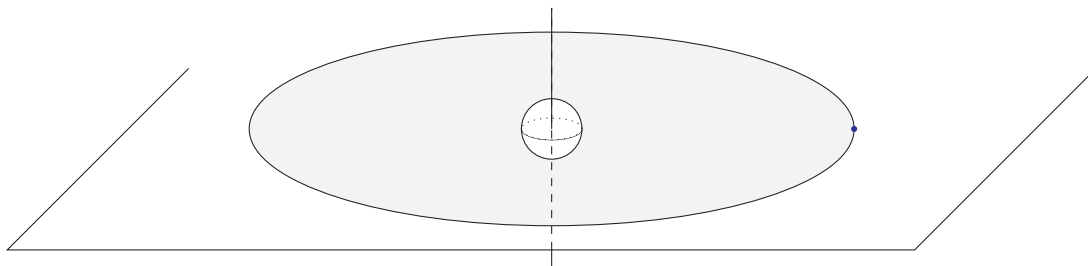
1 Les satellites géostationnaires

Définition

Un satellite est dit géostationnaire lorsqu'il semble immobile vu de la Terre. Pourtant, il tourne autour de la Terre.

Alors, comment lancer un satellite géostationnaire ?

- Le plan de révolution du satellite contient le centre de la Terre.
- Il doit suivre la rotation de la Terre sur elle-même... et donc se trouver dans le plan de l'équateur.
- Se trouver à la bonne altitude :



Calcul de l'altitude :

Sa période de révolution est égale à celle de la Terre sur elle-même : $T_s = T_T = 24 \text{ h}$

D'après la troisième loi de Kepler : $\frac{T_T^2}{(R_T + h)^3} = \frac{4\pi^2}{GM_T}$

$$\text{d'où : } h = \sqrt[3]{\frac{GM_T T_T^2}{4\pi^2}} - R_T \approx 36000 \text{ km}$$

2 Impesanteur

Définition

On appelle **apesanteur**, l'absence totale de pesanteur (ou gravitation). Cela suppose de se trouver infiniment loin de tout objet massif.

On parle d'**impesanteur** lorsque tout se passe comme si... la pesanteur était inexistante.

Imaginons un astronaute à bord d'une fusée ne mouvement circulaire uniforme autour de la Terre. Se trouvant tous les deux à la même altitude, il possède forcément la même vitesse. Ils sont tous deux soumis à la même accélération de la part de la Terre.

L'astronaute semble n'être soumis à aucune force dans le référentiel "fusée".

3 Propulsion par réaction

Comment une fusée se déplace-t-elle dans l'espace ?

a. Principe des actions réciproques. (troisième loi de Newton)

Définition

Dès qu'un objet A exerce une force sur un objet B, réciproquement, l'objet B exerce une force sur l'objet A telle que : $\vec{F}_{A/B} = -\vec{F}_{B/A}$

b. Conservation de la quantité de mouvement.

Définition

Le vecteur quantité de mouvement d'un système pseudo-isolé se conserve au cours du temps.

En effet, d'après la deuxième loi de Newton, si la résultante des forces est nulle : $\frac{\Delta \vec{p}}{dt} = \vec{0}$

c. Propulsion.

- Sur le plancher des vaches !

Qu'est ce qui me pousse quand je marche ?

Mes jambes exercent une force sur le sol. En vertu de la troisième loi de Newton, le sol exerce une force réciproque sur moi dans le sens opposé.

Je pousse le sol et en bon camarade, il me le rend.

Comment un bateau à moteur avance-t-il sur l'eau ?

Il pousse l'eau vers l'arrière qui réciproquement le propulse vers l'avant. Il en va de même pour un avion à hélice(s).

- Dans l'espace.

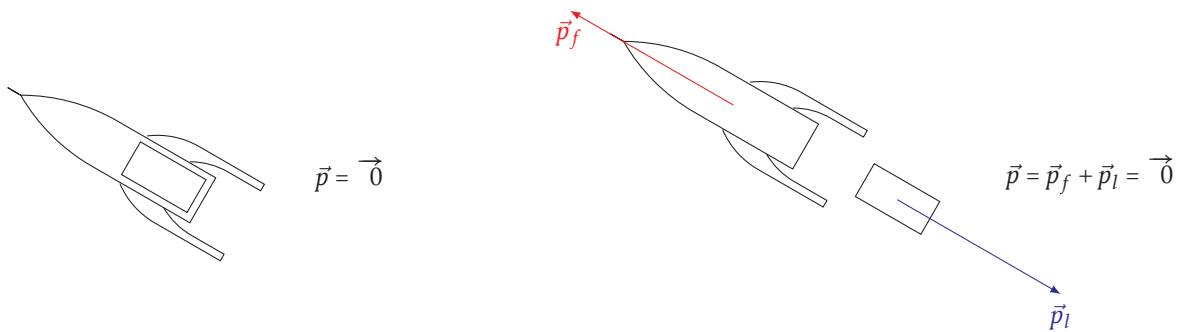
Sur quoi s'appuyer dans l'espace ?

Sur soi-même, à condition d'y laisser quelques plumes !

En effet, une fusée embarque du "lest".

Au départ immobile, le vecteur quantité de mouvement de l'ensemble {fusée + lest} est nul.

Le lest est ensuite lancé vers l'arrière et la fusée est alors propulsée vers l'avant, mais le vecteur quantité de mouvement de l'ensemble reste toujours nul en vertu du principe de conservation de la quantité de mouvement.



Et la fusée accélère !

Travail d'une force

Déplacer une armoire comtoise n'est en général pas une mince affaire ! Cela demande pas mal d'énergie.

Le travail est un mot qui pique dans le dos, quand il s'agit de se lever tôt le matin pour s'y rendre !

Pour le physicien, le mot travail est synonyme **d'énergie**.

I Travail d'une force constante

1 Cas général

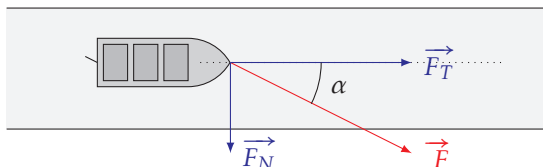
Définition

Le travail d'une force est un indicateur de l'efficacité de cette force à produire du déplacement.

C'est le produit scalaire du vecteur force par le vecteur déplacement.

$$W_{AB}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \vec{AB}$$

$\vec{F}$ s'exprime en N et $\vec{AB}$ s'exprime en m
 $W_{AB}(\vec{F})$ s'exprime en J (joule) ou encore en N.m

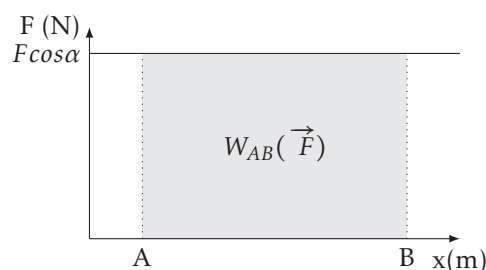


Une péniche est halée par un cheval pour remonter le cours d'un canal. La force de halage peut être décomposée en deux : une composante tangentielle (efficace pour faire avancer la péniche) et une composante normale (qui tend à rapprocher la péniche du bord).

La composante tangentielle $\vec{F}_T$ étant la seule efficace, sa valeur vaut : $\|\vec{F}_T\| = \|\vec{F}\| \times \cos \alpha = F \times \cos \alpha$
 Ainsi, le travail de la force $\vec{F}$ sur le déplacement $\vec{AB}$ est :

$$W_{AB}(\vec{F}) = F \times AB \times \cos \alpha$$

Toute force (comme $\vec{F}_N$) perpendiculaire au déplacement n'effectue aucun travail !

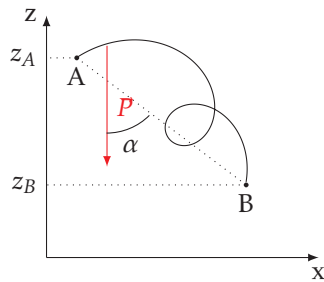


Si la force F et l'angle α sont constants au cours du déplacement AB , alors le travail de la force correspond à la surface grisée.

Propriété

Dans le cas d'un **vecteur force constant** $\vec{F}$, le travail ne dépend pas du chemin suivi, mais seulement des points de départ et d'arrivée. On dit que cette force est **conservative**.

2 Cas du poids

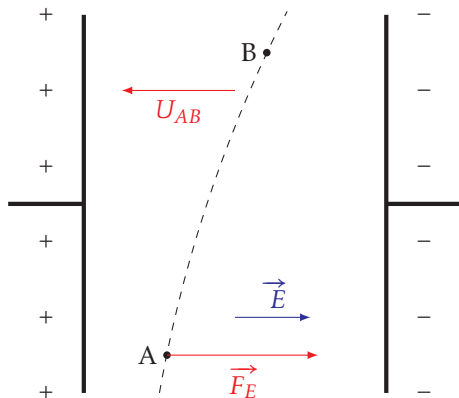


Le travail du poids lors du déplacement de A vers B est :
 $W_{AB}(\vec{P}) = P \times AB \times \cos \alpha$
 Donc $W_{AB}(\vec{P}) = mg(z_A - z_B)$ **Le travail du poids ne dépend pas du chemin suivi entre A et B, mais seulement de l'altitude entre A et B.**

Propriété

La variation de l'énergie potentielle de pesanteur est l'opposé du travail du poids.

3 Cas d'une force électrique constante



Une particule de charge électrique q traverse un champ électrique uniforme $\vec{E}$. Elle est donc soumise à une force électrique constante $\vec{F}_E = q \cdot \vec{E}$.
 Lors de son déplacement du point A vers le point B, la force électrique travaille : $W_{AB}(\vec{F}_E) = \vec{F}_E \cdot \vec{AB} = F_E \cdot AB \cdot \cos \alpha = |q| \cdot E \cdot AB \cdot \cos \alpha$

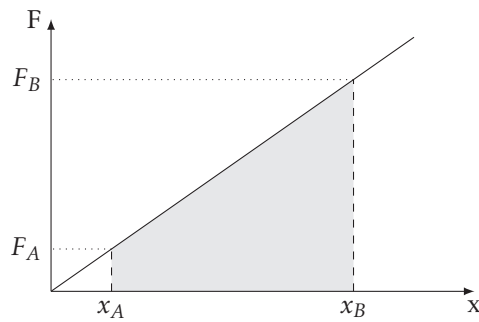
Définition

Un ressort exerce une force proportionnelle à son allongement.

$$\vec{F} = k \vec{\Delta l}$$

où k est appelée constante de raideur du ressort (en N.m^{-1}) et $\vec{\Delta l}$ est le vecteur allongement exprimé en m.





$$\text{Calcul de la surface : } S = \frac{1}{2}(x_B - x_A)(F_A + F_B)$$

Calcul du travail :

$$W_{AB}(\vec{F}) = \frac{1}{2}(x_A - x_B)(kx_A + kx_B) = \frac{1}{2}k(x_A - x_B)(x_A + x_B)$$

$$W_{AB}(\vec{F}) = \frac{1}{2}k(x_A^2 - x_B^2)$$

$$\text{L'énergie emmagasinée d'un ressort est : } E_{pe} = \int_{x_A}^{x_B} kx \cdot dx = \frac{1}{2}k(x_B^2 - x_A^2)$$

II Travail d'une force de frottement

Lorsqu'un objet se déplace, il subit des forces de frottements qui **s'opposent au déplacement** et qui sont responsables de la perte d'énergie cinétique de l'objet.

Si l'on considère la force de frottements de valeur constante f tout au long du déplacement de A vers B :

$$W_{AB}(\vec{f}) = \vec{f} \cdot \vec{AB} = f \cdot AB \cdot \cos \alpha = -f \cdot AB \text{ car } \alpha = 180^\circ$$

Définition

Attention : Le vecteur force de frottements est toujours dans le sens opposé au déplacement et donc colinéaire au vecteur déplacement. Le vecteur force de frottements varie au cours du déplacement : ce n'est donc pas une force conservative.

Son travail dépend du chemin suivi.

Transferts énergétiques

En mécanique, il est souvent très intéressant d'étudier le mouvement d'un objet sous l'aspect énergétique.

Sous quelle forme l'énergie d'un solide en mouvement peut-elle bien se trouver ?

I Formes d'énergie

Propriété

Il n'existe que deux formes d'énergie : l'énergie cinétique et l'énergie potentielle, soit à l'échelle macroscopique, soit à l'échelle microscopique.

- L'énergie cinétique découle de la vitesse de l'objet.
- L'énergie potentielle provient toujours d'une force qui travaille.

Tableau récapitulatif :

Echelle macroscopique			Echelle microscopique		
Energie cinétique	Energie potentielle		Energie cinétique	Energie potentielle	
E_c	E_{pp}	E_{pe}	Agitation thermique	Chimique	Nucléaire
Vitesse	Position		Température	Liaisons	

II Energie d'un système mécanique

La mécanique est l'étude du mouvement des objets dans l'espace et dans le temps.

Quelles énergies varient lors du mouvement d'un solide ?

En général, lors du mouvement d'un solide, (comme un ballon de basket), sa température ne varie pas, il ne subit pas de transformations chimiques, ni de changement d'état (il ne fond pas, par exemple) et encore moins de transformations nucléaires (heureusement).

Par contre, sa vitesse (donc son énergie cinétique) varie.

S'il est soumis à des forces extérieures (poids, tension d'un ressort...), ses énergies potentielles peuvent varier.

Définition

On appelle **énergie mécanique** d'un système, la somme de ses énergies cinétique et potentielles à l'échelle macroscopique.

$$E_m = E_c + \sum E_p$$

i. Energie cinétique.

Définition

Tout corps massique animé d'une vitesse v dans un référentiel possède une énergie cinétique :

$$E_c = \frac{1}{2}mv^2$$

Propriété

Etant donné que la vitesse dépend du référentiel d'étude, l'énergie cinétique est donc **relative**.

ii. Energie potentielle de pesanteur.

Définition

Tout corps massique plongé dans un champ de pesanteur g et situé à une altitude z possède une énergie potentielle de pesanteur :

$$E_{pp} = mgz$$

Propriété

Comme l'énergie cinétique, l'énergie potentielle de pesanteur est **relative** : elle dépend de l'altitude de référence.

iii. Energie potentielle élastique.

Définition

L'énergie contenue dans un ressort de constante de raideur k et d'allongement x est :

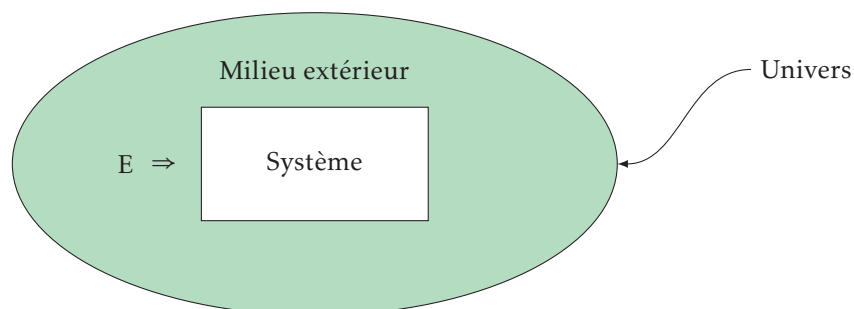
$$E_{pe} = \frac{1}{2}kx^2$$

Propriété

C'est un repère orthonormé dont l'origine est fixée au centre du Soleil et les trois axes dirigés vers des étoiles fixes, auquel est associé un repère de temps

L'énergie potentielle élastique est **absolue**.

III Transferts d'énergie



Définition

Un système mécanique est dit **conservatif** s'il n'échange aucune énergie avec le milieu extérieur, c'est-à-dire si son énergie mécanique reste constante.

$$E_m = cste \quad \text{ou} \quad \Delta E_m = 0$$

Mais il peut y avoir transfert entre l'énergie cinétique et les énergies potentielles.

Définition

Un système qui perd de l'énergie au profit du milieu extérieur est un **système dissipatif**.

Propriété

Jusqu'à preuve du contraire, l'énergie totale de l'Univers se **conserve** !

IV Etude des oscillateurs mécaniques

Dans ce paragraphe, les oscillateurs sont considérés **conservatifs**.

Lors d'oscillations **libres**, la **période propre** notée T_0 est la durée d'une oscillation.

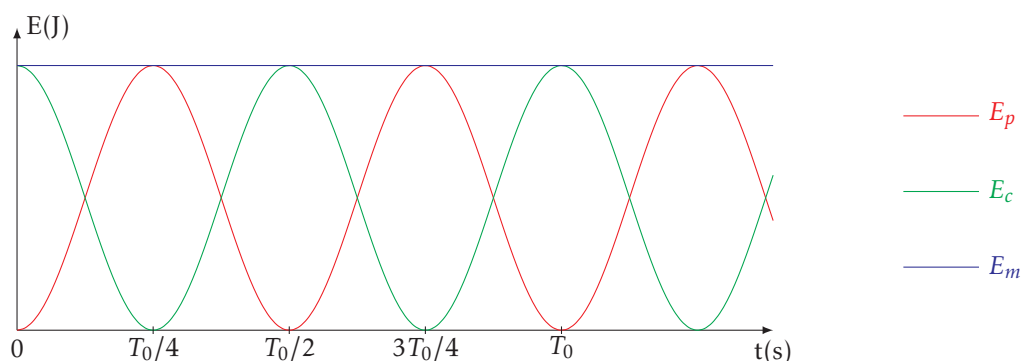
Définition

Pour décrire l'évolution temporelle de l'oscillateur, on étudie la variation de son **élongation** au cours du temps.

Pour un pendule simple, l'élongation est l'angle θ par rapport à la position d'équilibre, et l'allongement x pour un oscillateur élastique.

L'élongation maximale est appelée **amplitude**.

Un oscillateur (pendule simple, oscillateur élastique...), bien que conservatif, voit son énergie mécanique changer de forme au cours de son évolution. L'énergie cinétique peut disparaître au profit de l'énergie potentielle et réciproquement.

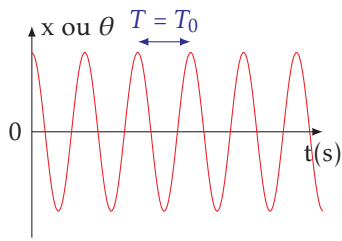


V Amortissement

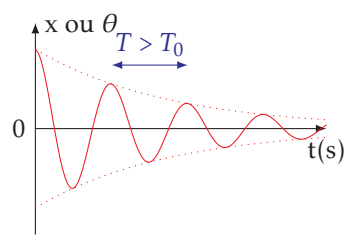
Les frottements sont responsables de l'amortissement des oscillations.

Dans ce cas, le système "oscillateur" perd de l'énergie et son énergie mécanique diminue au cours du temps.

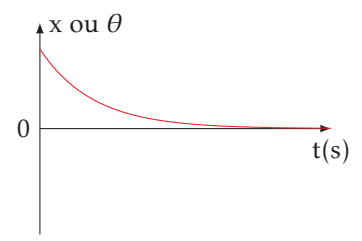
Si les frottements sont trop importants, le système n'oscille plus.



Régime périodique



Régime pseudo-périodique



Régime apériodique

Définition

La variation de l'énergie mécanique d'un système entre deux positions A et B est égale au travail de la force de frottement $\vec{f}$:

$$\Delta E_m(A \rightarrow B) = W_{AB}(\vec{f}) < 0$$

Propriété

Cette énergie est dissipée sous forme d'agitation thermique.

Temps et relativité restreinte

I Préambule

Définition

Qu'appelle-t-on relativité ?

- Relatif : qui est défini en référence à autre chose.
- Absolu : qui est défini indépendamment de toute autre chose.

Comment savoir si une grandeur est relative ou absolue ?

Par exemple, les affirmations suivantes sont-elles relatives ou absolues ?

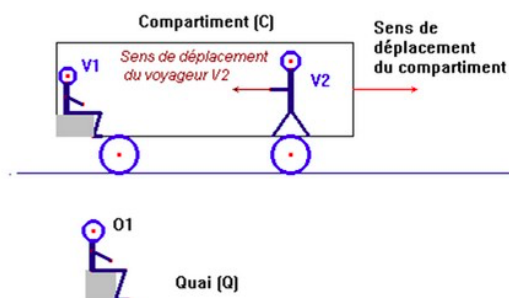
- c'est chaud
- je mesure 1,70m
- ma maison est au nord
- il va vite

Dans les phrases (i), (iii) et (iv), il est nécessaire de préciser par rapport à quoi : ce sont des notions relatives.

Par contre, l'affirmation (ii) est absolue parce qu'elle peut être affirmée indépendamment de toute autre chose.

II Relativité de Galilée

Considérons une personne marchant dans un train qui roule en ligne droite et à vitesse constante : A quelle vitesse se déplace la personne par rapport au train ?



Dans le même sens : les vitesses s'ajoutent.
Dans le sens contraire : les vitesses se retranchent.
Quoi de plus naturel dans tout cela, n'est-ce pas ?

Propriété

En mécanique classique : la vitesse est relative. Les longueurs et le temps sont absolus.

Propriété

Composition des vitesses (transformation de Galilée) : Soit un référentiel R' en mouvement rectiligne uniforme à la vitesse u par rapport à un référentiel R ,

$$\vec{v} = \vec{v}' \pm \vec{u}$$

III Qu'en est-il pour la lumière ?

Le train avance en ligne droite et à vitesse constante avec les phares allumés. A quelle vitesse se déplace la lumière émise par les phares par rapport au quai ?

En considérant l'expérience précédente, la lumière vue du quai devrait aller à sa vitesse augmentée de celle du train.

Cette expérience a été menée par deux physiciens américains, Michelson et Morley, avec le train le plus rapide que nous connaissions : la Terre dans sa révolution autour du Soleil.

Résultat : négatif !

Propriété

Dans un référentiel galiléen, la lumière se propage toujours à la même célérité pour tous les observateurs, qu'ils soient en mouvement ou pas !

Dans le vide vaut $c \approx 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, constante universelle qui est de fait une limite maximale infranchissable pour les vitesses des particules. En particulier la loi d'addition galiléenne des vitesses est mise en défaut.

Ce résultat va à l'encontre de la mécanique classique que nous vivons au quotidien !

Autrement dit : la célérité de la lumière **semble** être absolue, c'est-à-dire indépendante de toute autre chose.

IV Relativité d'Einstein

L'idée révolutionnaire d'Einstein est de déclarer qu'il est inutile de chercher d'autres expériences pour montrer que la mécanique classique s'applique à la lumière.

Il pose donc le postulat suivant :

Propriété

La célérité de la lumière est absolue. Elle a la même valeur dans tous les référentiels.

Einstein a aussi introduit la notion d'espace-temps :

Définition

On définit un événement par ses quatre coordonnées spatio-temporelles, donc sa position dans l'espace et dans le temps. Le temps apparaît ainsi comme une coordonnée comme une autre.

Albert Einstein a alors montré la transformation de passage d'un référentiel à un autre en mouvement à la vitesse u par rapport au précédent avec ces deux postulats : les **transformations de Lorentz**.

$$\begin{cases} x' &= \gamma(x - ut') \\ y &= y' \\ z &= z' \\ t' &= \gamma\left(t - \frac{ux}{c^2}\right) \end{cases}$$

avec $\gamma = \frac{1}{\sqrt{1-\beta^2}}$ et $\beta = \frac{u}{c}$.

Quelles en sont les conséquences ?

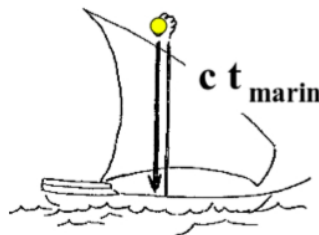
Considérons un bateau muni d'une lampe en haut du mât. Ce bateau avance à vitesse constante v . Le trajet suivi par la lumière est observé par un marin et par un vacancier resté sur la plage.



La lumière se déplace à la même vitesse c pour le marin comme pour le vacancier. (postulat d'Einstein)

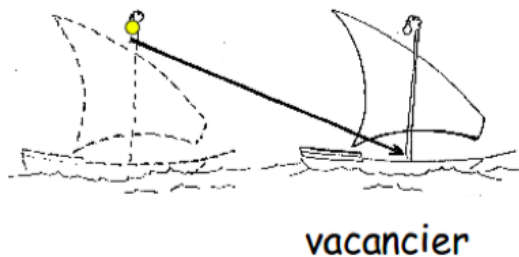
i. Dilatation des durées

Le marin chronomètre le temps mis par la lumière pour parcourir la hauteur h du mât. Il trouve : $h = ct_{\text{marin}}$ où t_{marin} est le temps chronométré par le marin.



Le vacancier en fait de même : il trouve la distance $D = ct_{\text{vacancier}}$ parcourue par la lumière et $d = vt_{\text{vacancier}}$ parcourue par le bateau.

$t_{\text{vacancier}}$ est la durée chronométrée par le vacancier.



Or, la distance parcourue par la lumière n'est pas la même pour le marin que pour le vacancier. Cependant, la lumière se déplace à la même vitesse pour les deux !

Conclusion : La durée de parcours de la lumière n'est pas la même pour le marin et pour le vacancier :

$$t_{\text{marin}} \neq t_{\text{vacancier}}$$

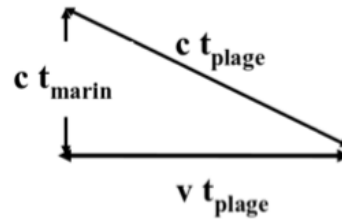
On peut même dire que : $t_{\text{vacancier}} > t_{\text{marin}}$

Propriété

Le temps est relatif !

Le temps n'est plus une notion universelle, il dépend de l'observateur et donc de son déplacement.

ii. Comment calculer le temps de l'un par rapport à l'autre ?

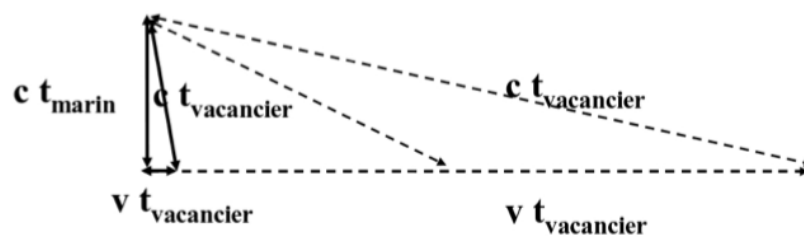


On montre facilement, à partir du théorème de Pythagore : $t_{vacancier} = \frac{t_{marin}}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}$

iii. **Vitesse limite**

Que se passe-t-il si le bateau avance de plus en plus vite ?

Le triangle des distances parcourues s'allonge, s'allonge...



Mais, aussi loin que possible, l'hypothénuse restera toujours plus longue que le côté adjacent !

La vitesse du bateau sera donc toujours plus petite que celle de la lumière qui est alors une vitesse limite indépassable !

Définition

On nomme référentiel propre le référentiel dans lequel la particule est immobile.

Propriété

Si ΔT_0 correspond à un temps propre mesuré dans le référentiel propre, et ΔT à un temps mesuré dans un référentiel quelconque en mouvement alors

$$\Delta T = \gamma \Delta T_0$$

Cinétique chimique

À l'instar des explosions, certaines transformations sont très rapides, et d'autres très lentes, comme la formation de la rouille par exemple.

Alors, qu'est-ce qu'une transformation lente pour le chimiste ?

Propriété

L'œil étant l'instrument de mesure de la vitesse pour le chimiste, une transformation chimique est considérée comme rapide pour une durée inférieure à une seconde.

I Facteurs influençant la vitesse d'une transformation chimique

i. Les concentrations

Définition

L'augmentation de la concentration de l'un des réactifs (au moins) augmente la vitesse de la transformation.

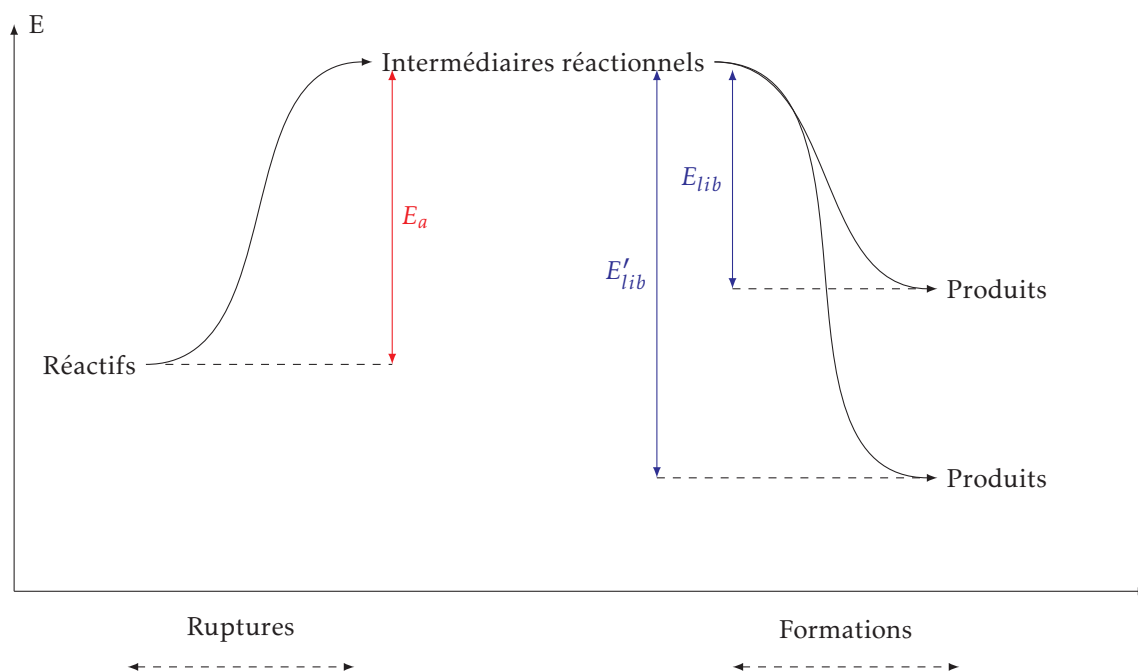
En effet, plus concentrés, les réactifs sont plus proches les uns des autres et ont davantage de probabilité de rencontres efficaces.

ii. La température.

Sous l'action de l'agitation thermique, les réactifs se heurtent. Si l'énergie cinétique est suffisante, des liaisons chimiques peuvent être rompues, et d'autres liaisons peuvent alors apparaître.

Définition

Plus la température augmente, plus l'énergie microscopique des réactifs augmente et donc la probabilité de chocs efficaces aussi : la transformation est donc plus rapide.



Le diagramme énergétique ci-dessus montre que les réactifs doivent posséder une énergie minimale dite énergie d'activation (E_a) pour rompre des liaisons. La formation des nouvelles liaisons libère de l'énergie (E_{lib}).

- Si $E_{lib} < E_a$ la transformation est dite endoénergétique (ou endothermique).
- Si $E'_{lib} > E_a$ la transformation est dite exénergétique (ou exothermique).

iii. Le solvant

Propriété

Tout soluté dissous dans un solvant est solvaté par ce dernier : c'est-à-dire que les molécules du soluté (réactif) sont entourées par les molécules du solvant (très souvent par des liaisons hydrogène).

Cette solvation ne facilite pas les rencontres entre réactifs.

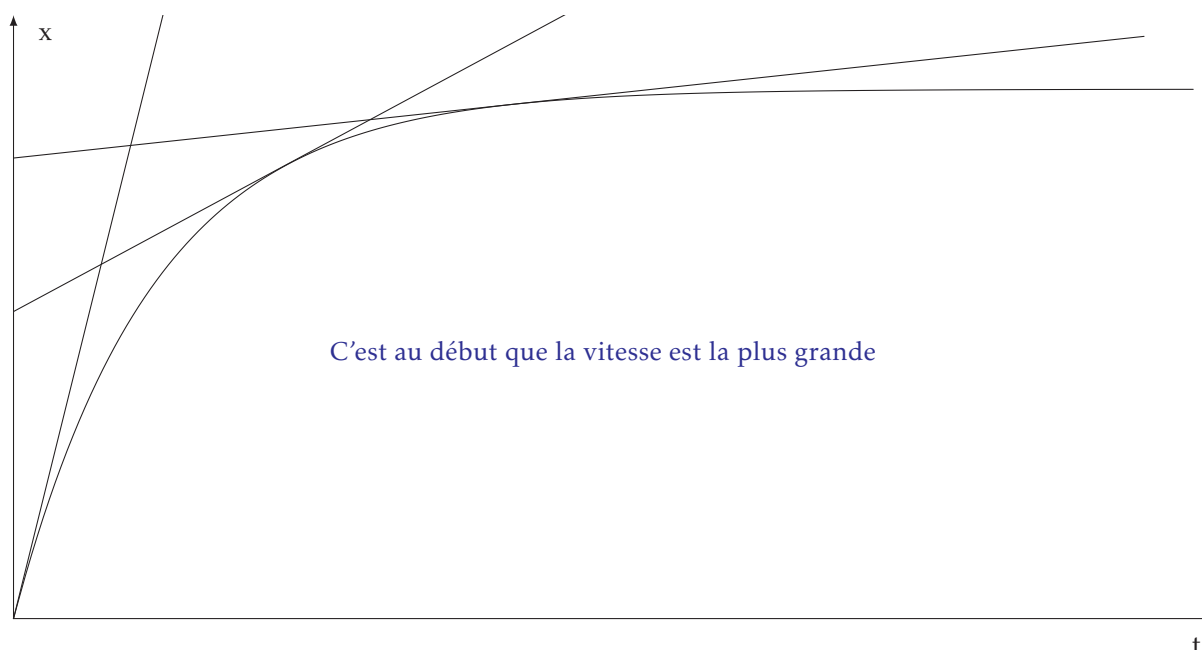
Plus la solvation est importante, plus les rencontres efficaces se font rares et la vitesse de la transformation diminue. Le choix du solvant a donc une grande importance.

II Introduction à la notion de vitesse

Lors d'une transformation chimique totale, l'avancement évolue de $x_0 = 0$ à x_M .

En général, la vitesse de la transformation diminue au cours du temps : en effet, les concentrations des réactifs diminuent au fur et à mesure de l'évolution du système... jusqu'à ne plus évoluer du tout (donc vitesse nulle).

L'évolution de l'avancement a souvent l'allure suivante :



La pente de la tangente à la courbe à une date donnée représente la vitesse de la transformation. Et elle diminue au cours du temps, puisque les concentrations des réactifs diminuent...

III Travaux pratiques : oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène

L'oxydation des ions iodure par le peroxyde d'hydrogène est une transformation lente. À part le diiode, toutes les espèces chimiques sont incolores. Cette transformation peut donc être suivie par spectrophotométrie.

On mesure donc l'absorbance en fonction du temps.

L'équation de la réaction (lente mais totale) est :

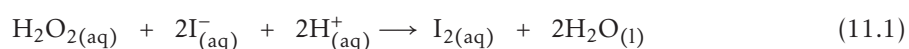


Tableau d'avancement :

n (mol)	H_2O_2	I^-	H^+	I_2	H_2O
EI	$C_1 V_1$	$C_2 V_2$	Excès	0	Excès
En cours	$C_1 V_1 - x$	$C_2 V_2 - 2x$	Excès	x	Excès
EF	$C_1 V_1 - x_f = 0$	$C_2 V_2 - 2x_f$	Excès	x_f	Excès

Dans cet exemple, le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 est réactif limitant, mais ce n'est pas une obligation.

D'après la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon l [I_2]$$

où :

- l'absorbance A est sans unité.
- ϵ est le coefficient d'absorption molaire exprimé en $\text{L.mol}^{-1}.\text{m}^{-1}$
- l est la longueur de solution traversée exprimée en m.
- $[I_2]$ est la concentration de l'espèce chimique absorbante exprimée en mol.L^{-1}

Le coefficient d'absorption molaire ϵ dépend de l'espèce chimique absorbante, de la longueur d'onde choisie ainsi que de la température.

L'absorbance est donc proportionnelle à la concentration de l'espèce :

$$A = k[I_2] \quad (11.2)$$

où le coefficient de proportionnalité k s'exprime en L.mol^{-1} .

Quel lien existe-t-il entre l'absorbance A et l'avancement x ?

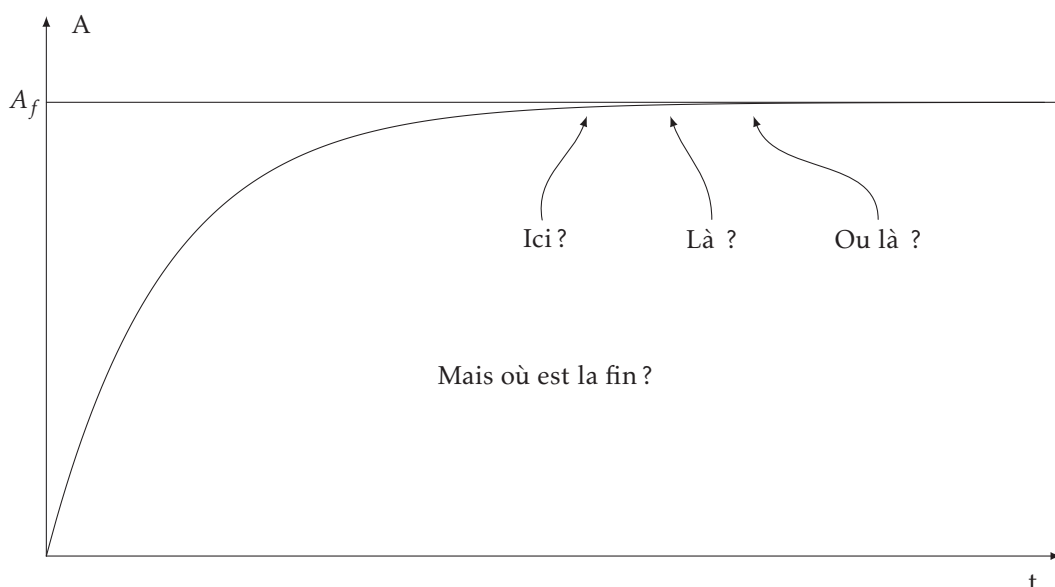
Par définition, la concentration en diiode s'écrit : $[I_2] = \frac{n(I_2)_t}{V_{total}}$

Or, d'après le tableau d'avancement : $n(I_2)_t = x$.

De plus, $[I_2] = \frac{A}{k}$

k est déterminé expérimentalement en mesurant l'absorbance A_0 d'une solution de diiode de concentration C_0 bien connue par : $k = \frac{A_0}{C_0}$.

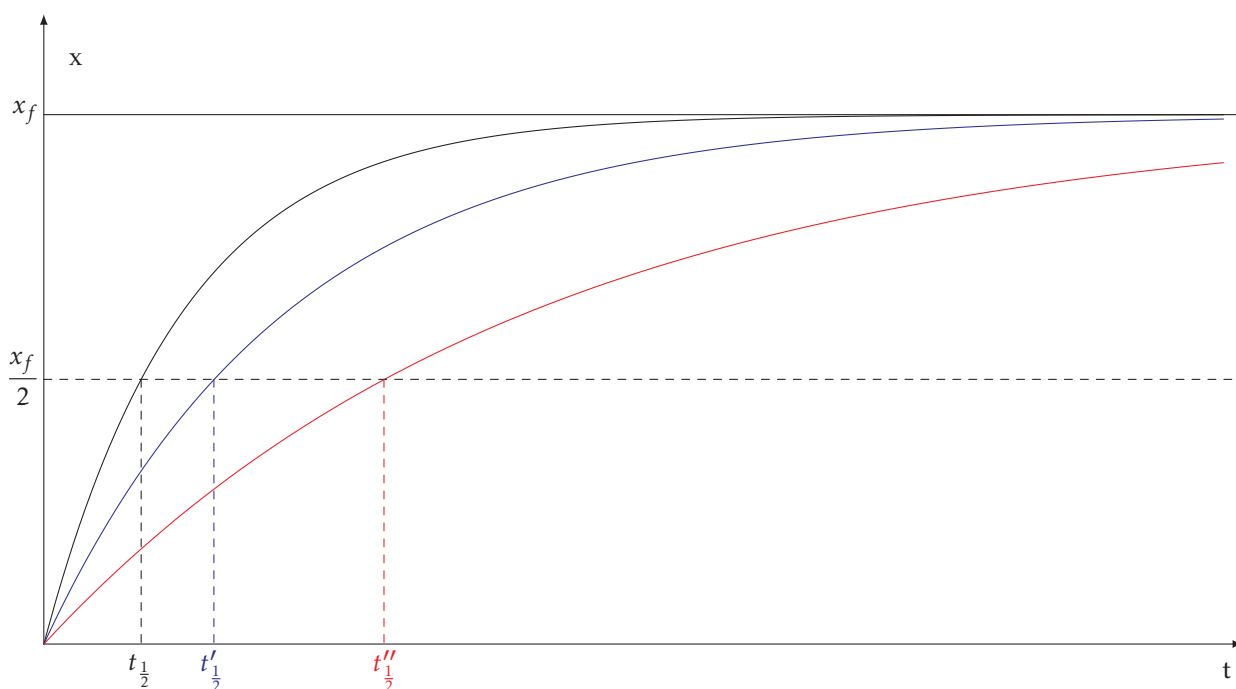
Comme le diiode est un produit de la transformation, l'absorbance augmente au cours du temps :



En général, il est difficile de repérer la fin d'une transformation chimique.

Mais, la fin de la transformation n'est pas indispensable pour comparer les vitesses de plusieurs réactions entre elles ! Certaines dates sont très faciles à déterminer avec précision.

IV Temps de demi-réaction



Définition

On appelle temps de demi-réaction $t_{\frac{1}{2}}$ la durée au bout de laquelle la moitié de l'avancement final est atteint.

Pour le déterminer :

- repérer $\frac{x_f}{2}$
- tracer la droite $x = \frac{x_f}{2}$
- le point d'intersection de cette droite avec la courbe de l'avancement $x = f(t)$ a pour abscisse $t_{\frac{1}{2}}$

La courbe précédente montre que les trois systèmes chimiques, ayant le même avancement final x_f , ont des durées de demi-réaction différentes...

Catalyse

I Définition

Définition

Un **catalyseur** est une espèce chimique qui **accélère** ou **oriente** une réaction chimique **sans modifier** l'état final du système chimique.

Propriété

Le catalyseur est **consommé** lors d'une étape, mais **régénéré** lors d'une autre étape : il ne figure donc pas dans l'équation de la réaction.

On distingue différents types de catalyse :

- catalyse homogène

Propriété

Une catalyse est dite homogène lorsque les réactifs et le catalyseur ne forment qu'une phase.

- catalyse hétérogène

Propriété

Une catalyse est dite hétérogène lorsque les réactifs et le catalyseur forment deux phases différentes.

- catalyse enzymatique

Propriété

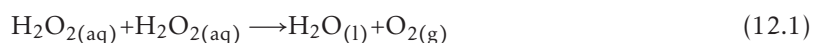
Si le catalyseur est une enzyme (macromolécule d'origine biologique) la catalyse est dite enzymatique.

II Dismutation de l'eau oxygénée

Définition

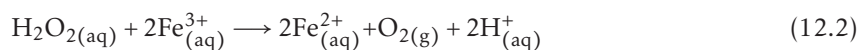
Une réaction dans laquelle la même espèce chimique intervient comme réducteur d'un couple et oxydant d'un autre couple est appelée **dismutation**.

- a. Équation de la réaction :

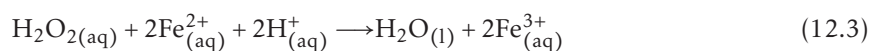


b. Étapes catalytiques :

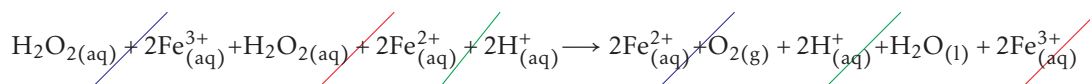
Le catalyseur est consommé :



Le catalyseur est régénéré :



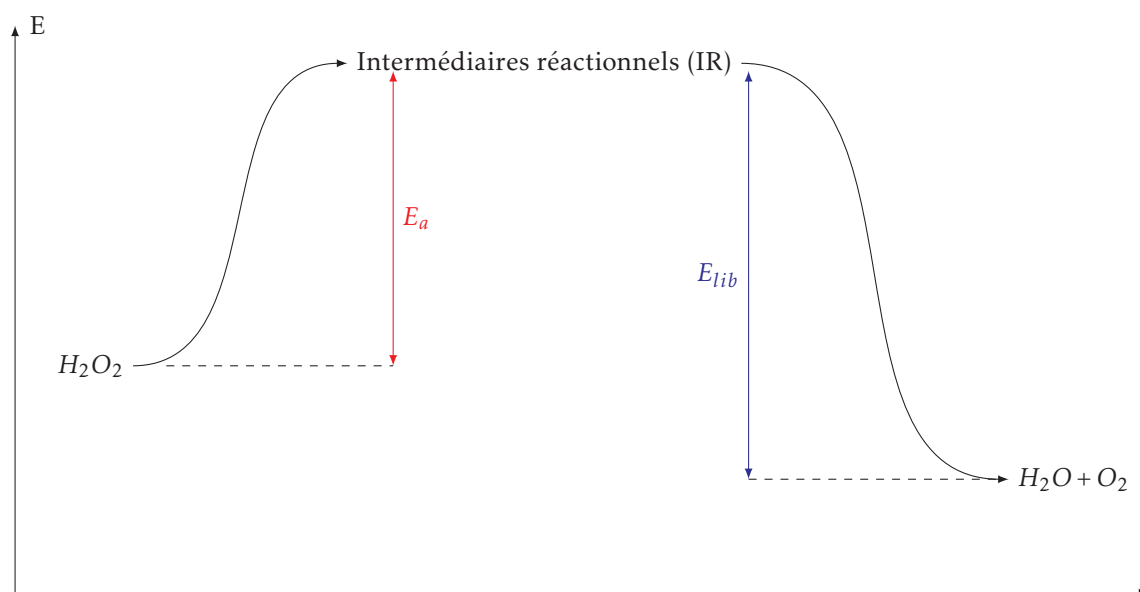
Bilan : on retrouve bien l'équation en ajoutant les deux précédentes.



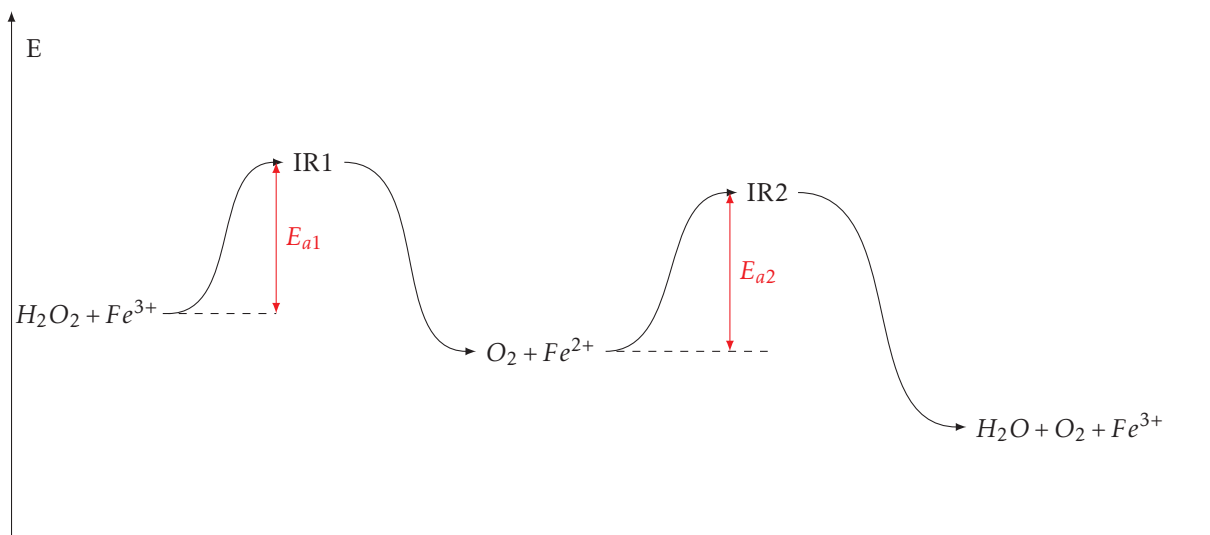
III Principe de la catalyse

Pourquoi la transformation chimique est-elle plus rapide ?

Le diagramme énergétique de la dismutation montre que l'énergie d'activation (énergie nécessaire à rompre des liaisons) est grande.



Le catalyseur introduit au moins une étape supplémentaire dans le mécanisme réactionnel, mais les énergies d'activations sont nettement plus faibles que lors de la dismutation directe.



On a : $E_{a1} < E_a$ et $E_{a2} < E_a$

Les réactifs, à température ambiante, ont rarement l'énergie cinétique microscopique (énergie d'agitation thermique) suffisante pour passer la barrière de potentiel E_a , la transformation est donc très lente.

Par contre, avec le catalyseur et toujours à la même température, les réactifs ont une énergie d'agitation thermique suffisante pour passer les deux barrières successives E_{a1} et E_{a2} , la transformation chimique est donc beaucoup plus rapide.

A l'image d'une bille sur des montagnes russes, il est plus facile de franchir deux petites "bosses" qu'une grande.

Une certaine énergie cinétique peut être suffisante pour passer les deux "bosses" l'une derrière l'autre et insuffisante pour passer la précédente.

5 Intérêt économique :

La chimie est omniprésente dans la vie quotidienne (alimentation, peintures, plastiques, habillement, médecine...)

En accélérant une réaction, un catalyseur permet des gains de temps, mais aussi d'énergie (limite le chauffage par exemple).

La catalyse est donc une branche de recherche à part entière.

Stéréoisoméris

I Notion de chiralité

Définition

Un objet est **chiral** s'il n'est pas superposable avec son image dans un miroir.

Les exemples dans la vie courante ne manquent pas : les mains, une visse, une trompette, une chaussure...
Les molécules n'échappent pas à la règle...

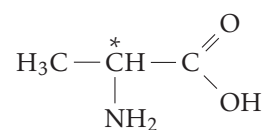
Définition

Une molécule est **chirale** si elle n'est pas superposable avec son image dans un miroir.

Propriété

Si une molécule contient un **atome de carbone asymétrique**, alors la molécule est **chirale**.

Attention, la réciproque est fausse.



Définition

Un atome de carbone est dit **asymétrique** s'il est relié à **4 groupements différents**. On le note C*

II Enantiomères et diastéréoisomères

Définition

Des **stéréoisomères** sont des molécules ayant les **mêmes formules développées**, mais des **arrangements dans l'espace différents**.

a. Enantiomères.

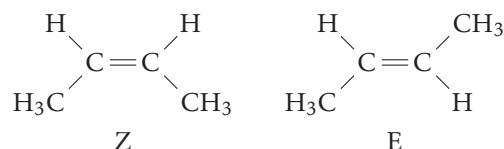
Définition

Deux molécules, images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables sont appelées **énantiomères**.

b. Diastéréoisomères.

Définition

Des stéréoisomères, qui ne sont ni **énantiomères** ni stéréoisomères de **conformation** sont appelés **diastéréoisomères**.



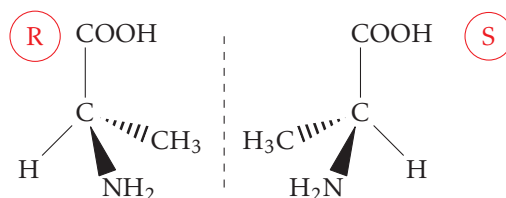
III Propriétés des stéréoisomères

a. Les énantiomères.

Propriété

Tant que la chiralité n'intervient pas, les énantiomères ont des **propriétés physiques et chimiques identiques**. Mais, deux énantiomères ont des **propriétés biologiques différentes**.

Les deux configurations des énantiomères sont dites **S et R**.



b. Les diastéréoisomères.

Propriété

Des **diastéréoisomères** ont en général des **propriétés physiques, chimiques et biologiques différentes**.

Réactions en chimie organique

I Modification de chaîne

Une chaîne carbonée peut être :

- linéaire, ramifiée ou cyclique.
- saturée : ne contenant que des simples liaisons C — C.
- insaturée : contenant au moins une liaison multiple (on parle d'insaturation)

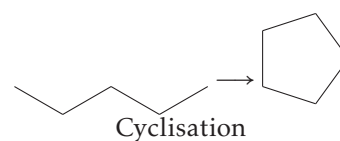
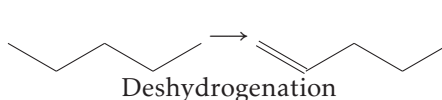
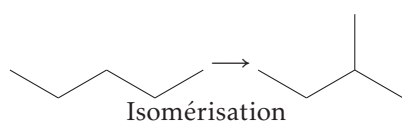
Définition

Lors d'une transformation chimique, le type de chaîne carbonée peut être modifié.

Propriété

La chaîne carbonée peut conserver le même nombre d'atomes de carbone ou au contraire être "cassée" ou allongée.

Exemples :

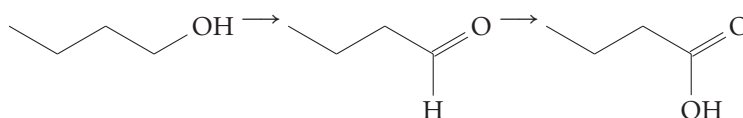


II Modification de groupe fonctionnel

Définition

Lors d'une transformation chimique, il peut y avoir changement du groupe fonctionnel. Les propriétés physico-chimiques des molécules sont alors différentes.

Exemple : l'oxydation ménagée d'un alcool primaire par le permanganate de potassium :



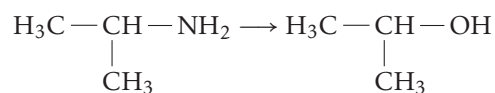
III Grandes catégories de réactions en chimie organique

a. Substitution :

Définition

Une molécule subit une réaction de **substitution** si l'un de ses groupes d'atomes est **remplacé** par un autre.

Exemple : transformation d'une amine en alcool :

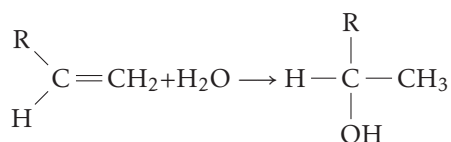


b. Addition :

Définition

Lors d'une réaction **d'addition**, une **double liaison** est transformée en **simple liaison**.

Exemple :

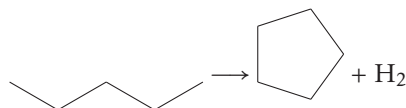


c. Élimination :

Définition

Lors d'une réaction **d'élimination**, une **simple liaison** est transformée en **double liaison** ou un **cycle** avec élimination d'une petite molécule. **C'est le contraire de l'addition.**

Exemple :



Déplacements d'électrons en chimie organique

I Electronégativité des éléments

Les éléments chimiques ont une affinité (ou une aversion) pour les électrons plus ou moins importante.

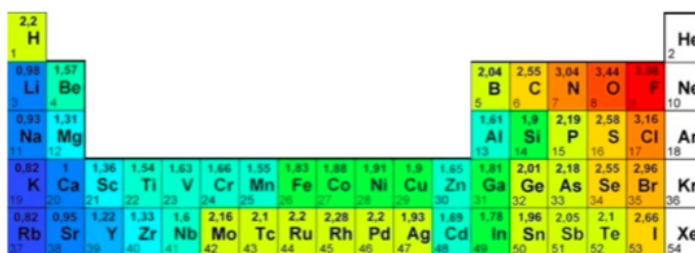
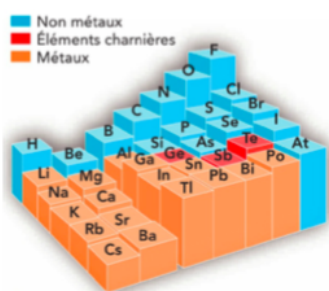
- **affinité** : les éléments assez riches en électrons sur leur dernière couche (à droite dans la classification) ont tendance à en conquérir : ils sont plutôt **"électrophiles"**.
- **aversion** : les éléments plutôt pauvres en électrons sur leur couche externe (à gauche dans la classification) ont tendance à les perdre : ils sont plutôt **"électrophobes"**.

Définition

L'électronégativité est une grandeur sans unité permettant d'évaluer l'affinité d'un élément pour les électrons.

Propriété

- Plus l'électronégativité est grande, plus l'élément attire les électrons à lui.
- L'électronégativité augmente de gauche à droite et de bas en haut de la classification.



II Polarisation d'une liaison

Pour respecter la règle de stabilité des éléments, deux atomes peuvent mettre un **doublet d'électrons en commun** : c'est la **liaison de covalence**.

Mais ce partage n'est pas toujours équitable : un atome de la liaison peut **s'accaparer** davantage les électrons. La liaison est dite **polarisée**.

Définition

Une liaison est **polarisée** quand que la différence d'**électronégativité** entre les deux atomes est comprise entre 0,3 et 2,0. Au delà , la liaison covalente est rompue au profit d'une liaison ionique.

Propriété

Dans une liaison de covalence polarisée, l'atome le plus électronégatif porte une charge électrique partielle δ^- et l'atome le moins électronégatif une charge partielle δ^+ .

Exemples :

- liaisons apolaires :
 - liaisons entre deux atomes identiques : $\text{H}-\text{H}$; $\text{Cl}-\text{Cl}$; $\text{O}=\text{O}$; $\text{N}\equiv\text{N}$;
 - faible différence d'électronégativité : $\text{B}-\text{H}$; $\text{C}=\text{S}$; $\text{P}-\text{H}$;
- liaisons polarisées : $\overset{\delta^-}{\text{C}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$; $\overset{\delta^+}{\text{C}}-\overset{\delta^-}{\text{Cl}}$; $\overset{\delta^+}{\text{C}}=\overset{\delta^-}{\text{O}}$; $\overset{\delta^-}{\text{O}}-\overset{\delta^+}{\text{H}}$;
- liaisons ioniques : NaCl ; CaCl_2 ...



Sites donneurs ou accepteurs de doublet d'électrons

Définition

Un site **donneur d'un doublet d'électrons** peut être **doublet non liant** ou un doublet d'une **liaison multiple**.

Exemples :

- ion chlorure : $|\underline{\text{Cl}}|^\ominus$
- ion hydroxyde : $\text{H}-\underline{\text{O}}|^\ominus$
- éthylène : $\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \diagdown & / \\ & \text{C}=\text{C} \\ & / & \diagdown \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$
- une amine : $\text{R}-\text{N}^\ominus \begin{array}{l} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$

En représentation de Lewis d'un anion, la charge **entière** portée par l'atome négatif est signalée par $\ominus$.

Définition

Un site **accepteur d'un doublet d'électrons** peut être un **la charge positive entière $\oplus$ d'un cation** ou **la charge positive partielle d'une liaison polarisée**.

Exemples :

- ion hydrogène : $\text{H}^\oplus$
- ion oxonium : $\begin{array}{c} \text{H}^\oplus \\ | \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
- ion amonium : $\begin{array}{c} \text{H}^\oplus \\ | \\ \text{H}-\text{N}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$
- liaison polarisée : $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}^\delta+ - \text{Br}^\delta- \\ | \\ \text{H} \end{array}$

En représentation de Lewis d'un cation, la charge **entière** portée par l'atome positif est signalée par $\oplus$.

Ici, le site accepteur est l'atome de carbone.

IV Notion de mécanisme réactionnel

Définition

On appelle **mécanisme réactionnel** la suite d'étapes montrant les interactions entre les sites donneurs et les sites accepteurs de doublets ainsi que les liaisons rompues puis formées.

Lorsque deux entités chimiques se rencontrent (via l'agitation thermique), les charges (éventuelles) de l'une sont attirées par les charges (éventuelles) de l'autre et de signe opposé.

Cela peut engendrer des ruptures de liaisons et formation de nouvelles.

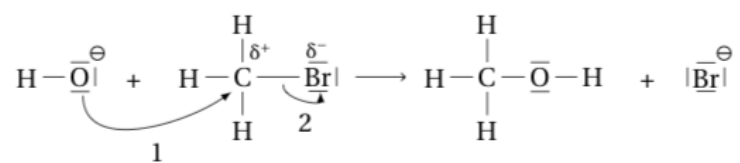
Définition

Les "**attaques**" des sites accepteurs de doublets par les sites donneurs sont représentées par des **flèches** partant du **site donneur vers le site accepteur**.

Propriété

Une attaque peut engendrer d'autres déplacements de doublets d'électrons.

Exemple : substitution



Réactions acido-basiques

I Définition du pH

L'ion oxonium H_3O^+ est l'espèce chimique responsable de l'acidité d'une solution.
De sa concentration dépend le pH de la solution :

$$pH = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

Dans ces expressions, la concentration est exprimée en mol.L^{-1} et le pH n'a pas d'unité.
D'autre part, ces relations ne sont valables que si la concentration en ion oxonium est inférieure à $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

II Définition d'un acide et d'une base

Définition

Selon Brönsted :

Un acide est une espèce chimique capable de céder un ou plusieurs proton(s).



Une base est une espèce chimique capable de capter un ou plusieurs proton(s).



Notion de couple acido-basique :

Propriété

Dès qu'un acide a perdu un proton, il devient une nouvelle espèce chimique capable d'en capter, donc une base ! qu'on appelle sa base conjuguée.

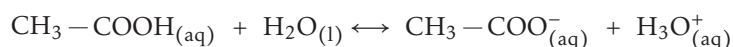
III Ecriture de l'équation de réaction

Le chimiste montre qu'une transformation est totale à l'aide d'une simple flèche : $\longrightarrow$

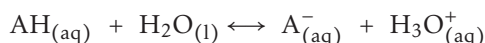
Si la transformation est partielle, on utilise une double flèche : $\longleftrightarrow$

Il est possible aussi d'avoir écrit une réaction dans un sens et de se rendre compte après calculs qu'elle a en fait lieu dans l'autre sens : on pourra alors utiliser une simple flèche : $\longleftarrow$

Ainsi, l'équation chimique est mal écrite. Il faut plutôt :



IV Constante d'acidité K_a



On associe à l'équation chimique une constante appelée constante d'acidité telle que :

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

Cette constante d'acidité est particulière à chaque **couple acide-base**.

Au numérateur de ce rapport figurent les concentrations des produits de la réaction, alors que les concentrations des réactifs se trouvent au dénominateur.

Donc si l'acide est assez fort, l'équation chimique a plutôt lieu dans le sens direct et dans ce cas les concentrations des produits sont plutôt grandes et les concentrations des réactifs faibles : ainsi K_a sera élevé.

Inversement, si l'acide est plutôt faible, la constante d'acidité K_a sera plutôt faible.

Propriété

Un acide est donc d'autant plus fort que sa constante d'acidité K_a est grande.

On peut aussi écrire :

$$-\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right)$$

$$\text{soit : } -\log K_a = -\log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) - \log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

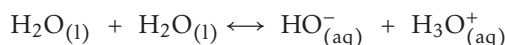
$$\text{Or } -\log K_a = pK_a \text{ et } -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = pH$$

Donc :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{\text{eq}}}{[\text{AH}]_{\text{eq}}} \right) \quad (16.1)$$

V Autoprotolyse de l'eau

L'eau est à la fois un acide et une base selon l'équation :



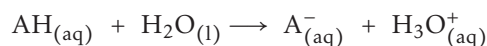
On lui associe le **produit ionique de l'eau** : $K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} \times [\text{HO}^-]_{\text{eq}} = 10^{-14}$ à 25 degrés.

Ce qui explique que pour l'eau pure (autant acide que basique : $[\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}} = [\text{HO}^-]_{\text{eq}}$) on ait $pH = 7$.

VI Acides forts et bases fortes

Définition

Un acide est dit fort s'il réagit totalement avec l'eau (ou totalement dissocié dans l'eau). Sa base conjuguée, tellement faible, est dite indifférente.

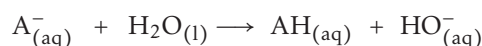


Propriété

- En solution, on aura : $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}} = -\log C$
- Pour le couple, $\text{p}K_{\text{a}} \leq 0$

Définition

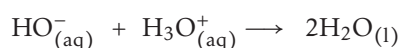
Une base est dite forte si elle réagit totalement avec l'eau (ou totalement dissociée dans l'eau). Son acide conjugué, tellement faible, est dit indifférent.



Propriété

- En solution, on aura : $[\text{HO}^{-}]_{\text{eq}} = C$ donc : $[\text{H}_3\text{O}^{+}]_{\text{eq}} = \frac{K_{\text{e}}}{C}$ d'où : $\text{pH} = \text{p}K_{\text{e}} + \log C$
- Pour le couple, $\text{p}K_{\text{a}} \geq 14$

Un acide fort et une base forte réagissent toujours de façon totale (on dit aussi quantitative) selon l'équation :



Une telle transformation chimique est exoénergétique (exothermique) : elle libère de l'énergie vers le milieu extérieur sous forme d'énergie d'agitation thermique. Ce qui implique des précautions d'usage :

- Porter des lunettes de protection.
- Ne pas tenir à la main un récipient où a lieu une transformation exothermique.
- Ne jamais verser de l'eau dans de l'acide : l'énergie thermique libérée par la réaction peut provoquer une ébullition locale avec des projections.
- Toujours verser l'acide dans l'eau lors de la préparation d'une solution.

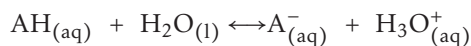
VII Classement des acides et des bases

Lorsque les concentrations $[\text{A}^{-}]_{\text{eq}}$ et $[\text{AH}]_{\text{eq}}$ sont égales, on pourrait s'attendre à obtenir $\text{pH} = 7$: en effet, il y a autant d'acide que de base !

Et pourtant !

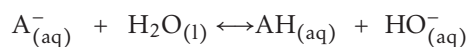
Alors, que se passe-t-il quand on mélange un acide AH et sa base conjuguée A^{-} ?

- L'acide réagit avec l'eau :



Il y a production d'ions oxonium H_3O^+ donc l'acidité de la solution augmente.

- Sa base conjuguée réagit aussi avec l'eau :

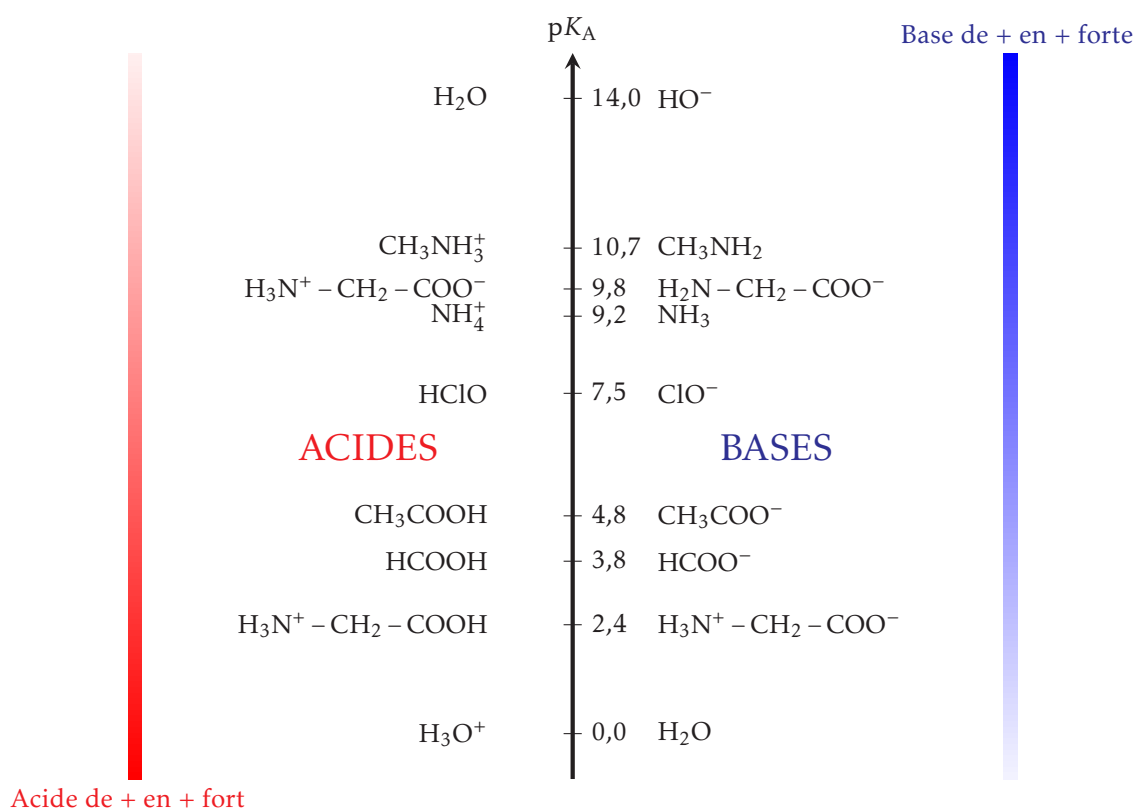


Il y a production d'ions hydroxyde HO^- donc la basicité de la solution augmente.

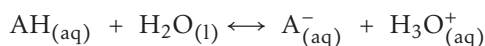
Propriété

Plus le pK_a d'un couple est petit, plus l'acide est fort.

Plus un acide est fort, plus sa base conjuguée est faible et vice-versa.



VIII Domaine de prédominance



Cette réaction chimique est régie par la relation :

$$pH = pK_a + \log \left(\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} \right)$$

- Si $pH = pK_a$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 1$

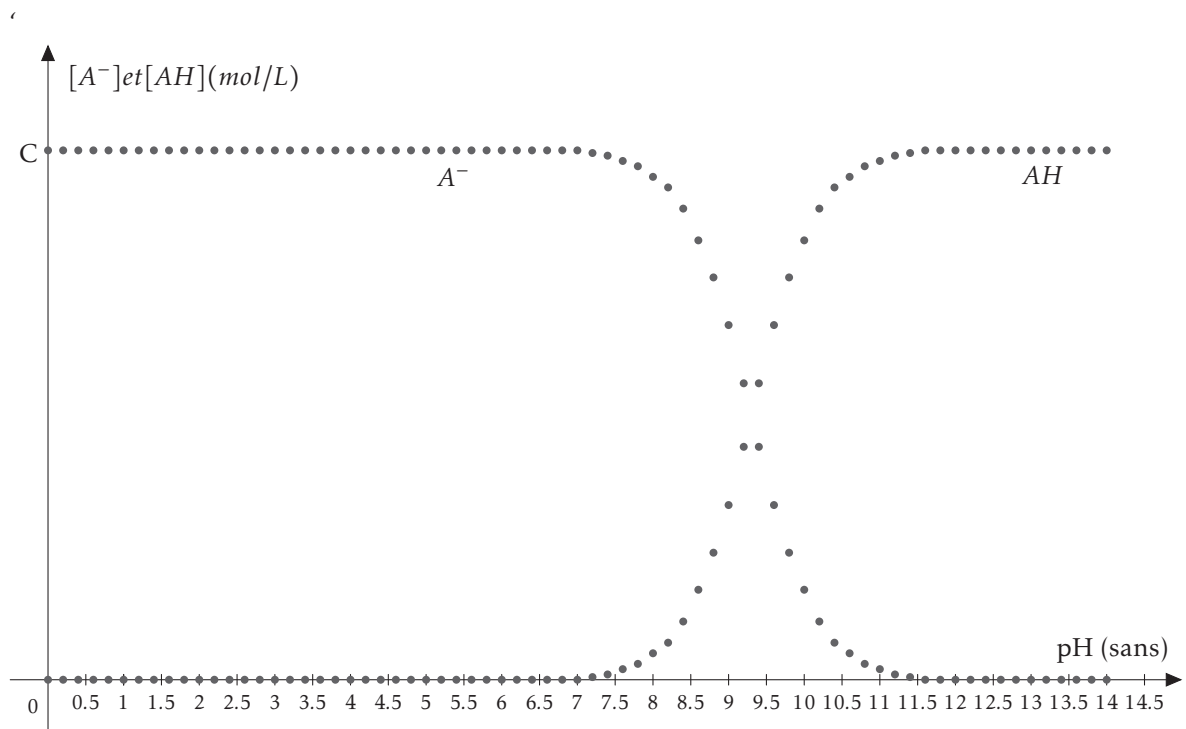
L'acide et sa base conjuguée sont en concentrations égales, il n'y a pas prédominance de l'un sur l'autre.

- Si $pH = pKa - 1$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 0,1$
 Dans ce cas : $[A^-]_{eq}$ est dix fois plus petite que $[AH]_{eq}$

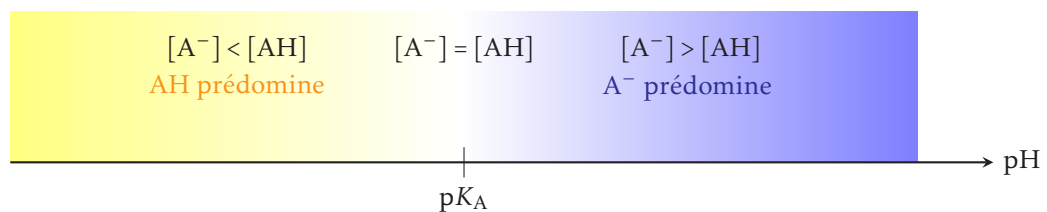
L'acide prédomine !

- Si $pH = pKa + 1$ alors : $\frac{[A^-]_{eq}}{[AH]_{eq}} = 10$
 Dans ce cas : $[A^-]_{eq}$ est dix fois plus grande que $[AH]_{eq}$

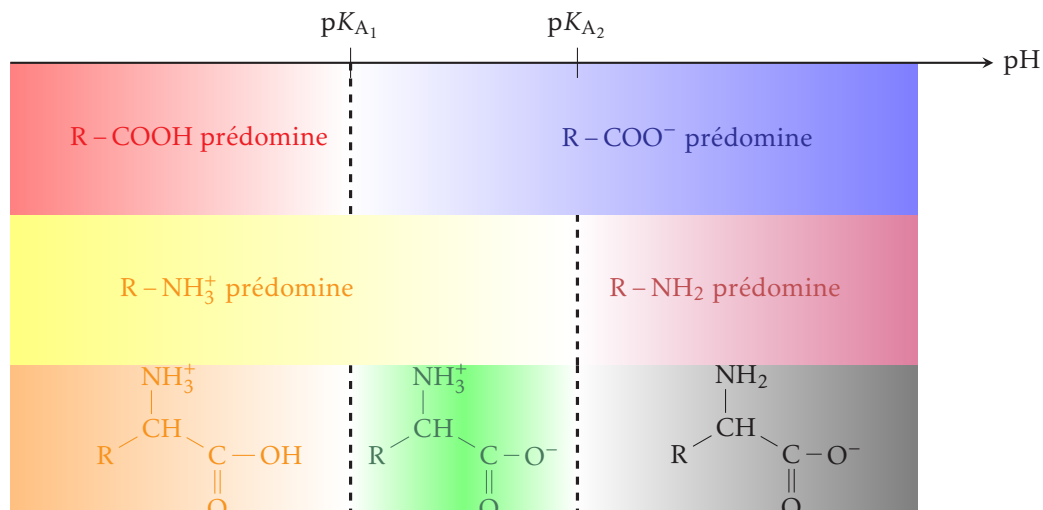
La base prédomine !



La courbe représente les domaines de prédominance pour le couple NH_4^+/NH_3 dont le pK_a vaut 9,3.



Cas d'un acide aminé :



IX Les solutions tampon : contrôle du pH

Définition

Le pH d'une solution tampon varie peu par dilution modérée ou ajout modéré d'acide ou de base. Une solution qui ne répond qu'à l'un des deux critères ci-dessus est dite pseudo-tampon.

Le mélange d'un acide et de sa base conjuguée constitue une solution tampon. Si les concentrations en acide et base sont égales, le pH de la solution tampon est égal au pK_a du couple.

Transferts thermiques entre systèmes macroscopiques

I Définition de la chaleur

Définition

Ce qu'on appelle **chaleur** dans la vie courante est la **somme des énergies d'agitation** des particules qui compose un corps, ce qui correspond à leur **énergie cinétique microscopique**.

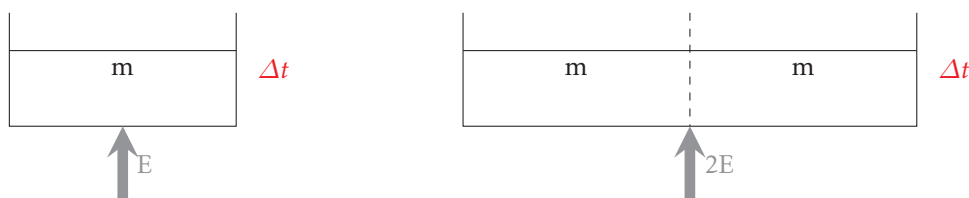
L'agitation thermique des particules a été découverte par Robert Brown en 1927.

C'est en observant des grains de pollen au microscope qu'il a remarqué leur mouvement incessant et aléatoire.

Cette expérience a d'ailleurs permis à Einstein de déduire le nombre d'Avogadro. On rappelle $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

II Ne pas confondre chaleur et température

Pour élever la température de l'eau de Δt , il faut lui fournir de l'énergie. Mais, cette énergie dépend aussi de la masse d'eau à chauffer !

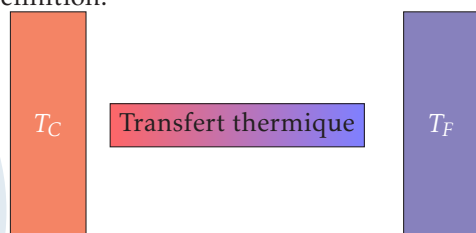


La **température** mesure l'état moyen d'**agitation** des particules.

Pour une même température, l'énergie d'agitation thermique d'un corps est proportionnelle à sa masse.

III Transferts thermiques

a. Définition.



Définition

On appelle **transfert thermique** le passage d'**énergie d'agitation thermique** d'une source chaude vers une source froide.

Propriété

Un transfert thermique est **irréversible**, c'est-à-dire qu'il n'a lieu que de la source chaude vers la source froide.

L'étude de cette irréversibilité s'appelle l'**entropie**.

b. Convection.

Définition

Par **convection**, l'énergie est transférée par **déplacement d'ensemble de matière**.

c. Conduction.

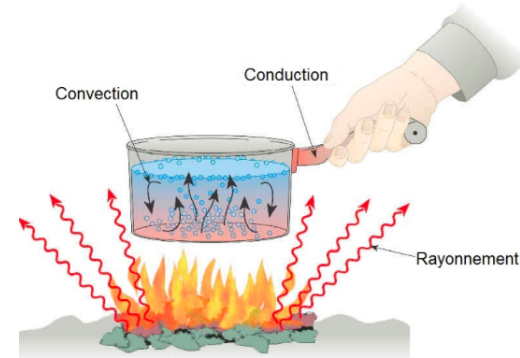
Définition

Par **conduction**, l'énergie se propage de **proche en proche** sans déplacement de matière.

d. Rayonnement.

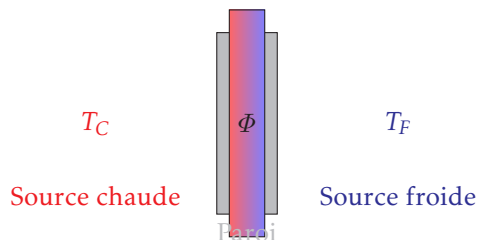
Définition

Comme toutes les ondes, les ondes **électromagnétiques** transportent de l'**énergie** qui peut donc être perdue sous cette forme par une source chaude.



IV Résistance thermique

Qu'est ce qui pousse l'énergie thermique à passer de la source chaude vers la source froide ?



On appelle **flux** thermique Φ , le **débit** d'énergie par unité de temps à travers la paroi.

Il s'exprime en J/s c'est-à-dire en W .

La résistance thermique R de la paroi caractérise sa capacité à **limiter** le flux thermique de la source chaude vers la source froide.

C'est la différence de température qui est à l'origine du transfert thermique.

- Le flux thermique augmente quand la différence de température augmente :

Φ est **proportionnel** à $\Delta T = T_C - T_F$

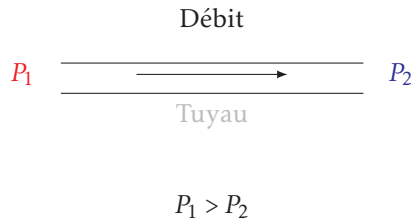
- Le flux diminue quand la résistance thermique de la paroi augmente :

Φ est **inversement proportionnel** à R

$$\Phi = \frac{\Delta T}{R}$$

PAR ANALOGIE

a) Qu'est ce qui pousse un liquide à travers un tuyau ?



On appelle **débit** volumique D , le **volume** de liquide passant par unité de temps à travers le tuyau. Il s'exprime en m^3/s . La résistance hydraulique R du tuyau caractérise sa capacité à **limiter** le débit.

C'est la différence de pression qui est à l'origine du transfert de liquide.

- Le débit augmente quand la différence de pression augmente :

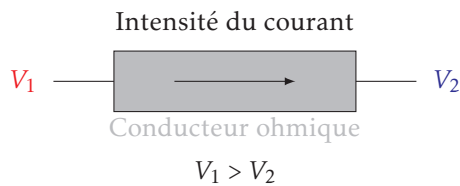
D est **proportionnel** à $\Delta P = P_1 - P_2$

- Le débit diminue quand la résistance hydraulique du tuyau augmente :

D est **inversement proportionnel** à R

Diagram showing the equation $D = \frac{\Delta P}{R}$ in a yellow box. An arrow points from the text 'Débit' to the variable D . Another arrow points from the text 'Différence de pression' to the numerator ΔP . A third arrow points from the text 'Résistance' to the denominator R .

b) Mais, qu'est ce qui pousse les électrons à travers un conducteur ohmique ?



On appelle **intensité du courant** I , le **débit** de charge électrique par unité de temps à travers le conducteur ohmique. Il s'exprime en C/s c'est-à-dire en **A**. La résistance R du conducteur caractérise sa capacité à **limiter** l'intensité du courant à travers le conducteur.

- L'intensité du courant augmente quand la différence de potentiel augmente :

I est **proportionnelle** à $\Delta V = U = V_1 - V_2$

- Le débit diminue quand la résistance augmente :

I est **inversement proportionnelle** à R

Diagram showing the equation $I = \frac{\Delta V}{R}$ in a yellow box. An arrow points from the text 'Intensité' to the variable I . Another arrow points from the text 'Différence de potentiel' to the numerator ΔV . A third arrow points from the text 'Résistance' to the denominator R .

Energie interne

I Définition de l'énergie interne

Comme son nom l'indique, l'**énergie interne** d'un corps lui est propre en dehors de toute considération **extérieure** : un peu comme si le corps était choisi comme référence des énergies.
Ainsi, le système n'a ni énergie cinétique macroscopique (mouvement d'ensemble) puisqu'il est immobile par rapport à lui-même, ni énergies potentielles liées à des forces extérieures.

Comme le tableau récapitulatif le montre :

Echelle macroscopique			Echelle microscopique		
Energie cinétique	Energie potentielle		Energie cinétique	Energie potentielle	
E_c	E_{pp}	E_{pe}	Agitation thermique	Chimique	Changements d'état
Vitesse	Position		Température	Liaisons	

E_m

U

Définition

L'énergie interne U d'un système est la somme des énergies à l'échelle microscopique.

II Capacité thermique

En l'absence de changements d'état physique, de transformations chimique ou nucléaire, un système sujet à un transfert thermique verra son énergie d'agitation thermique varier.
Il subit donc une variation de température.

$$\Delta U = C.\Delta T = m.c.\Delta T$$

où :
 ΔU est la variation de l'énergie interne du système en J.
 C est la capacité thermique du système en (J.°C⁻¹).
 ΔT est la variation du système en (°C).
 m est sa masse en (kg) et c sa capacité thermique massique en (J.°C⁻¹.kg⁻¹).

III Bilans énergétiques

Définition

L'énergie totale d'un système est : $E_{totale} = E_m + U$

Propriété

Cette énergie totale ne peut ni être créée, ni détruite, mais peut changer de forme.
D'autre part, il est impossible de connaître sa valeur, on étudie donc plutôt ses variations.

Définition

Un système **immobile** peut échanger de l'énergie avec l'extérieur sous forme de **travail** W ou de **transfert thermique** Q .

$$\Delta U = W + Q$$

Par convention, l'énergie reçue par un système est positive, sinon elle est négative.

$$E > 0 \Rightarrow$$

Système

Transferts quantiques

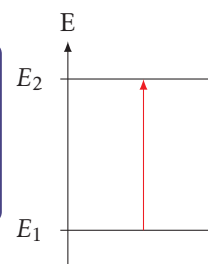
Les électrons d'un atome sont répartis sur des **niveaux d'énergie**.
Le niveau le plus **bas (donc plus stable)** pour un électron est appelé **niveau fondamental**.
Un électron peut passer à un niveau d'énergie supérieure appelé **niveau excité**.
Les niveaux d'énergie sont très précis : l'énergie n'est pas uniformément répartie entre les différents niveaux, on dit qu'elle est **quantifiée**.

I Émission et absorption quantiques

a. Absorption quantique.

Définition

Un électron peut passer à un niveau d'énergie supérieure par **choc** avec une particule (**photon, électron...**) si l'énergie reçue correspond **parfaitement** à la **différence d'énergie** entre deux niveaux.



II Émission spontanée

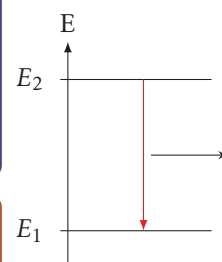
Définition

Lorsqu'un électron se trouve dans un niveau **excité**, il retombe **spontanément** (tout seul) dans un niveau inférieur en **émettant un photon** dont l'énergie correspond exactement à la différence entre les deux niveaux.

Sinon, il ne se passe rien.

Propriété

Le photon émis lors d'une émission spontanée part dans une **direction aléatoire**.



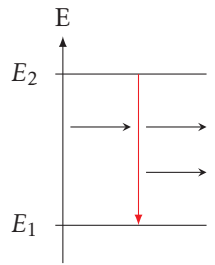
III Émission stimulée

Définition

Einstein a montré en 1917 qu'un photon d'énergie $E_2 - E_1$ peut provoquer la **désex-citation** d'un électron du niveau E_2 vers le niveau E_1 .

Propriété

Le photon produit par la désexcitation possède la même **direction**, la même **longueur d'onde** que le photon stimulateur et ils sont tous deux **en phase**.



IV Principe du laser

a. Propriétés

Propriété

La lumière émise par un laser est :

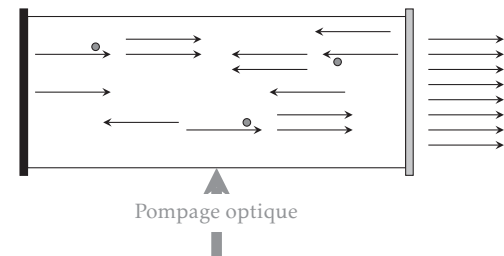
- monochromatique.
- unidirectionnelle.

b. Principe

Définition

Un laser contient trois composants essentiels :

- le milieu actif.
- le résonateur.
- le système de pompage optique.



- Le milieu actif :



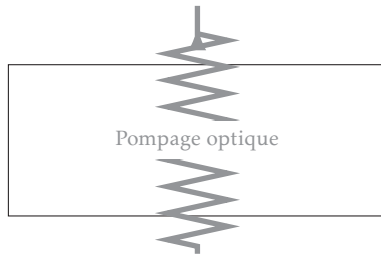
C'est un gaz sous faible pression contenu dans une ampoule. C'est lui qui émettra la lumière par désexcitation.

- Le résonateur :

Il est constitué d'un miroir (A) et d'un miroir semi-réfléchissant (B) parfaitement parallèles. Le miroir semi-réfléchissant renvoie plus de 99 % de la lumière et en laisse passer moins de 1 %. Leurs faces réfléchissantes se font face !



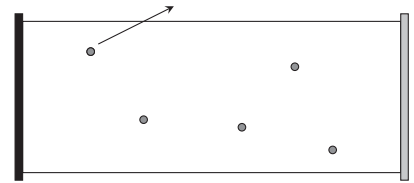
- Le pompage optique :



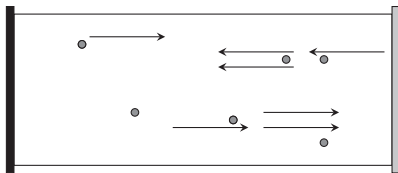
Il s'agit d'un flash de lumière ou d'une décharge électrique dont le rôle est d'exciter tous les atomes du milieu actif.
On parle d'inversion de population.

Fonctionnement en étapes :

- ↔ Inversion de population : c'est le rôle du pompage optique.
- ↔ Sélection de la direction : des atomes se désexcitent en émettant un photon.
Si le photon émis n'est pas dans la direction des deux miroirs, il sort...
S'il est dans l'axe, il effectue de multiples allers et retours entre les deux miroirs.



Les miroirs, parfaitement parallèles, **sélectionnent la direction qui leur est perpendiculaire.**



- ↔ Amplification : lors de ses allers et retours, il stimule la désexcitation d'autres atomes qui émettent alors des photons dans la même direction, qui à leur tour...

C'est l'amplification !

Une petite portion d'entre eux sort : ils sont tous en phase et suivant la même direction.

Et le cycle recommence !

Dualité ondes-corpuscules

I La lumière est une onde

a. Diffraction :

Propriété

Le phénomène de diffraction est vraiment une propriété caractéristique des ondes. Comme la lumière diffracte, on peut donc en déduire que la **lumière est une onde** !

b. Interférences :

Propriété

Le phénomène d'interférences est une autre propriété caractéristique des ondes. Or, il est possible d'obtenir des interférences lumineuses, donc la **lumière est une onde** !

II La lumière est une particule

Propriété

Un matériau éclairé par une onde lumineuse, peut émettre des électrons.

Comment une onde peut-elle arracher des électrons à la matière ?

Selon Einstein, la lumière est constituée de particules appelées **quanta** transportant l'énergie $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ ce qui lui valut le prix Nobel en 1921.

III Dualité onde-corpuscule

Définition

La lumière n'est ni une onde, ni un petit grain de matière, mais **les deux en même temps** ! C'est ce qu'on appelle **dualité onde-corpuscule**.

Propriété

Une onde se déplace dans toutes les directions qui lui sont offertes et son énergie est répartie sur tout le front d'onde. Cette énergie ne dépend pas de l'amplitude de l'onde, mais seulement de la fréquence ν .

Un grain de matière est parfaitement localisé et transporte toute son énergie sous forme cinétique.

Ces deux propriétés sont vraiment contradictoires !

Pourtant, la lumière présente ces deux aspects selon la façon dont on l'observe.

IV Stupeur !

Des électrons passant à travers une fente diffractent !

Propriété

Les électrons sont des particules, très petites certes, mais des particules tout de même : ils sont donc bien **localisés**.

Pourtant, ils diffractent et donc se **comportent comme une onde** !

On montre que même des atomes diffractent en passant à travers une fente.

Définition

En 1924, Louis De Broglie postula que tout objet de matière présente un **double aspect ondulatoire et corpusculaire**.

L'**onde de matière** associée à la particule massique de masse m a une longueur d'onde telle que :

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Longueur d'onde (m)

Constante de Planck

Quantité de mouvement kg.m.s^{-1}

où la constante de Planck vaut $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ m}^2.\text{kg.s}^{-1}$

V L'œil : un capteur quantique

La lumière, c'est combien de photons ?

Le flux lumineux du Soleil est estimé à $\phi = 1000 \text{ W.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ce qui correspond à environ : $N = \frac{\phi}{h\nu} = 2.10^{21}$ photons par m^2 et par seconde.

L'étoile la plus faible visible à l'œil nu émet 10^{13} fois moins de lumière que le Soleil, ce qui correspond $N' = 2.10^8$ photons par m^2 et par seconde.

L'étoile la plus faible émet donc quelques centaines de photons à travers une pupille de 2 mm de diamètre chaque seconde.

Pour une sensation visuelle, il faut exciter les cellules de la rétine tous les dixièmes de secondes, ce qui correspond à quelques dizaines de photons dans l'œil.

Des études plus poussées montrent que trois photons suffisent à déclencher un signal nerveux.

Troisième partie

Agir

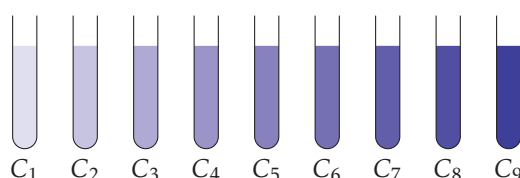
Contrôle de la qualité par dosages

I Méthodes non destructives

1 Par échelle de teintes (si la solution est colorée).

Il suffit de comparer la couleur de la solution inconnue avec celles d'une échelle de teintes dont toutes les concentrations sont connues.

Cela permet de déterminer (approximativement) la concentration de la solution inconnue.



Les concentrations de l'échelle de teintes sont toutes connues.

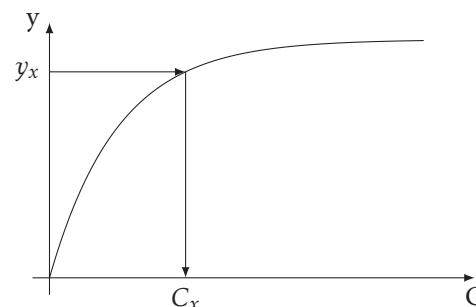


Solution inconnue

2 Par étalonnage

Il est possible de mesurer une grandeur y (pH, absorbance...) pour toute une série de solutions de concentrations connues, puis de tracer la courbe $y = f(C)$ (souvent une droite).

La mesure de y_x pour la solution de concentration inconnue C_x , permet, grâce à la courbe de retrouver C_x .



Propriété

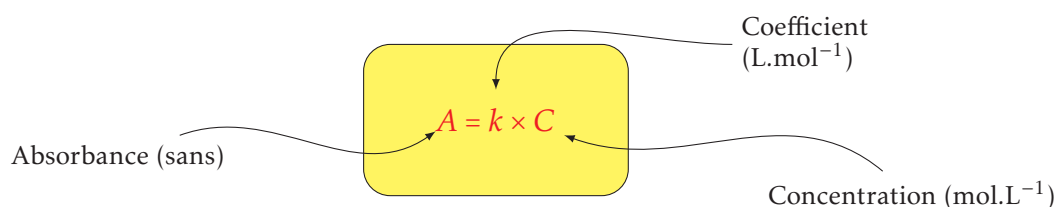
En fait, la mesure du pH est délicate (peu précise), on lui préfère d'autres techniques.

La spectrophotométrie.

Plus précise que l'échelle de teintes, il s'agit de la mesure de l'**absorbance** reposant sur la loi de **Beer-Lambert**.

Définition

L'**absorbance** d'une solution colorée est proportionnelle à la concentration molaire de l'espèce colorée.



Propriété

Lorsqu'une solution contient plusieurs espèces colorées, leurs absorbances s'ajoutent : l'absorbance est une grandeur **additive**.

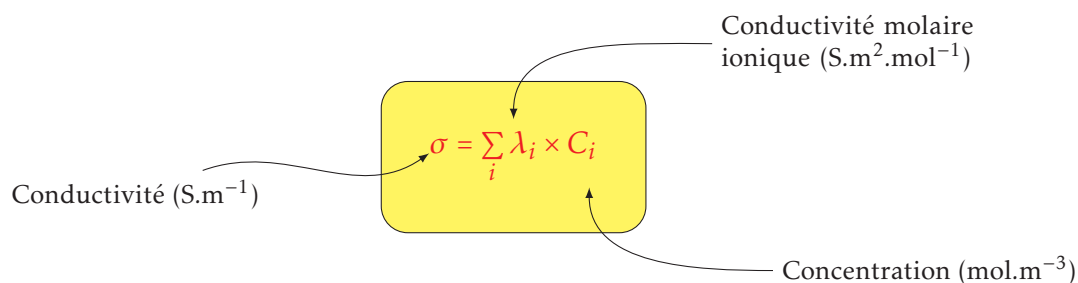
La conductimétrie.

Définition

La **conductivité** d'une solution représente sa "capacité" à laisser passer le courant électrique. Elle dépend de la **nature des ions** que la solution contient, de leurs **concentrations** ainsi que de la **température**.

Propriété

La conductivité est **additive**. Attention, la concentration des espèces chimiques est exprimée en mol.m⁻³

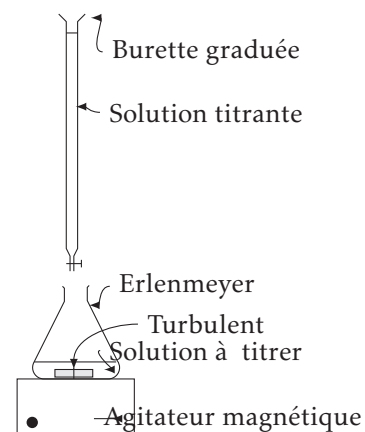


II Méthodes destructives

Il faut prélever un échantillon de la solution à titrer, de volume connu V_0 , et le détruire **petit à petit** par réaction chimique. Le réactif titrant est en solution de concentration C_1 connue.

Définition

À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions décrites par l'équation de la réaction.

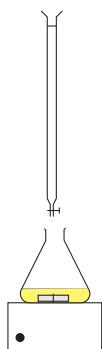
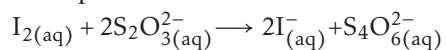


1 Repérage de l'équivalence

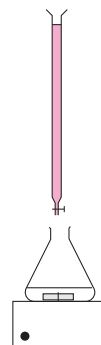
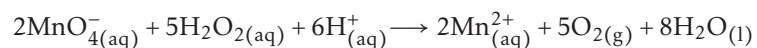
L'équivalence du dosage doit être "**visible**", c'est-à-dire repérable soit à l'œil (changement de couleur), soit à l'aide d'un instrument de mesure.

- Par changement de couleur.

Exemples :



Disparition de la coloration jaune due au diiode.

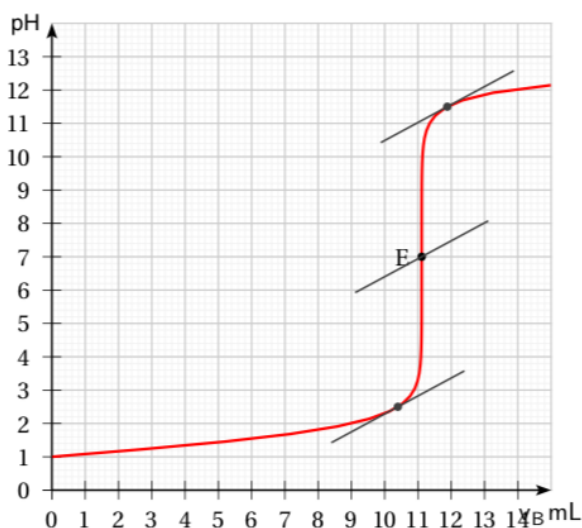


Persistance de la coloration violette.

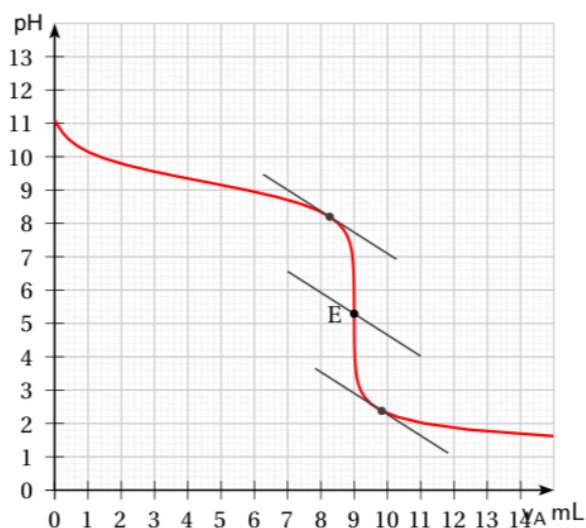
- Par pH-métrie.

Lors d'un dosage acide-base, le milieu du saut de pH permet de repérer l'équivalence. L'équivalence sera repérée par la méthode des tangentes.

Dosage d'un acide fort par une base forte.



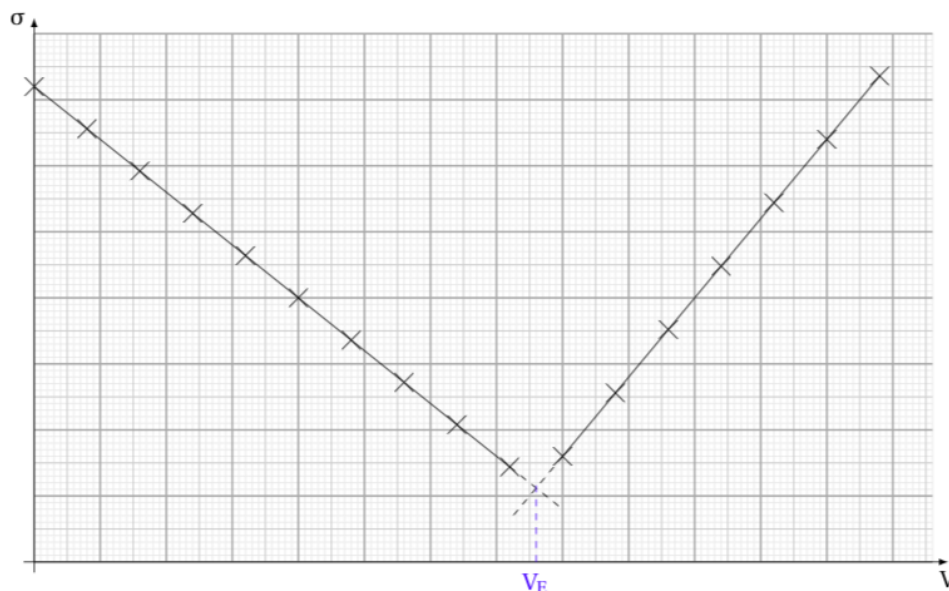
Dosage d'une base faible par un acide fort.



- Par conductimétrie.

Propriété

Pour utiliser cette méthode, la réaction du dosage doit faire intervenir des ions !
Les conductivités molaires ioniques entre les réactifs et les produits doivent être suffisamment différentes pour observer une différence de pente.



2 Calculs à l'équivalence

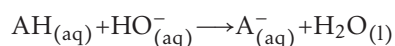
À l'équivalence, les réactifs sont dans les conditions stœchiométriques.

Ils sont donc tous les deux réactifs limitants.

À partir de l'équation de la réaction, on peut faire le lien entre la quantité initiale de l'espèce à titrer et la quantité de l'espèce titrante versée à l'équivalence.

Explications par l'exemple :

- a. Dosage d'un acide par une base forte.



À l'équivalence :

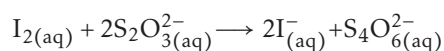
$$n(\text{HO}^{-})_{\text{versé}} = n(\text{AH})_i$$

$$\text{Donc : } C_b \times V_{b_E} = C_a \times V_a$$

$$\text{Ainsi : } C_a = \frac{C_b \times V_{b_E}}{V_a}$$

- b. Dosage du diiode.

On fait réagir le diiode I_2 (**oxydant**) avec les ions thiosulfate $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (**réducteur**).



On verse **petit à petit** le réducteur : le diiode est donc consommé **petit à petit** d'après l'équation, donc, la coloration jaune disparaît.

L'équivalence est atteinte lorsque :

- La coloration jaune vient tout juste de disparaître.
- La quantité d'ions thiosulfate versée est deux fois plus grande que la quantité de diiode initiale.

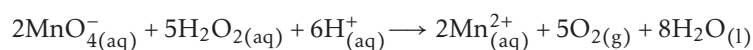
$$n(S_2O_3^{2-})_{versé} = 2 \times n(I_2)_i$$

$$\text{Donc : } C_{red} \times V_{redE} = 2C_{ox} \times V_{ox}$$

$$\text{Ainsi : } C_{ox} = \frac{C_{red} \times V_{redE}}{2 \times V_{ox}}$$

c. Dosage de l'eau oxygénée.

L'équation de la réaction est :



L'équivalence est atteinte lorsque :

- La coloration violette vient tout juste de persister.
- La quantité d'eau oxygénée initiale est deux fois et demi plus grande que la quantité d'ions permanganate versée.

$$n(H_2O_2)_i = \frac{5}{2} \times n(MnO_4^-)_{versé}$$

$$\text{Donc : } C_{red} \times V_{red} = \frac{5}{2} C_{ox} \times V_{oxE}$$

$$\text{Ainsi : } C_{red} = \frac{5 \times C_{ox} \times V_{oxE}}{2 \times V_{red}}$$

Stratégie de la synthèse organique

Fabriquer une molécule est un peu comme construire un objet en Méccano ou en Lego !

Il ne faut pas assembler les morceaux dans n'importe quel ordre ni au mauvais endroit.

Quelle stratégie le chimiste doit-il élaborer pour synthétiser une nouvelle molécule ?

I Stratégie

a. Avant l'expérience :

Synthétiser une espèce chimique signifie la produire à partir de réactifs.

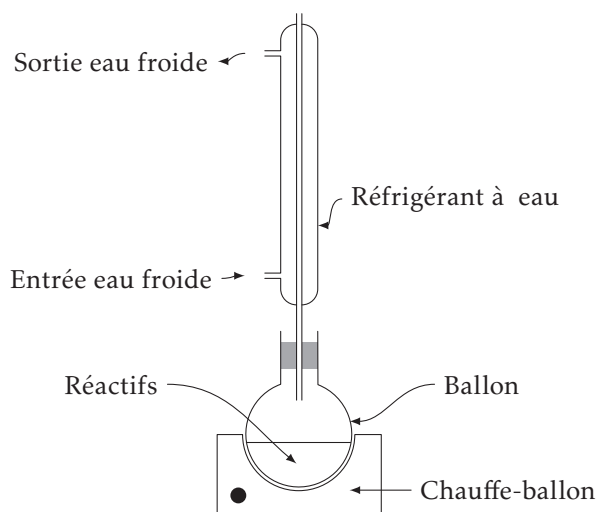
Pour cela il faut :

- choisir les **réactifs** ainsi que leur quantité de matière
- choisir un **solvant** dans lequel les réactifs ont une bonne solubilité.
- choisir un **catalyseur** pour accélérer la réaction chimique
- choisir les **bonnes conditions physiques** (température, pression, éclairage... de manière à obtenir un bon rendement au cours de la synthèse.
- **évaluer les risques** humains et environnementaux liés à la production.

Il faut ensuite évaluer le coût de la masse d'espèce produite.

b. Choix du montage :

Certaines réactions se font à froid, à pression atmosphérique, il suffit de mélanger les réactifs et d'utiliser le bon catalyseur. Lorsque la réaction nécessite un apport de chaleur (l'élévation de température catalyse la réaction) on peut utiliser un montage à reflux.



c. Isoler le produit voulu :

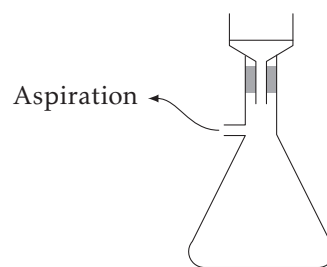
Lors d'une réaction, il peut rester une certaine quantité de réactifs qu'il faut séparer puis éliminer.

2 méthodes :

- la filtration sous vide La filtration d'un mélange liquide-solide s'effectue sous vide partiel.

Une fiole à vide munie d'un entonnoir Buchner permet d'effectuer la filtration.

Le solide (ou le liquide suivant l'espèce chimique produite) est ensuite récupéré.



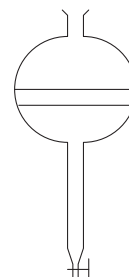
- l'extraction liquide-liquide

Considérons un mélange de 2 liquides A et B dans un solvant C.

On veut récupérer A et éliminer B.

On ajoute au mélange un autre solvant D dans lequel A est plus soluble que B.

A va se solubiliser préférentiellement dans D. Il suffira alors d'éliminer après décantation dans l'ampoule à décanter, le solvant C contenant l'impureté B.



d. Purification :

L'opération de purification consiste à éliminer les impuretés dans un produit. Il existe 2 méthodes :

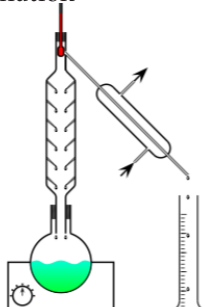
- La recristallisation

La technique de purification par recristallisation est utilisée pour les solides. Si le produit à obtenir A est mélangé avec une impureté B, on dissout l'ensemble dans un solvant à chaud.

Le produit A, moins soluble que les impuretés, se recristallise lorsque le mélange refroidit et les impuretés B restent en solution.

Il suffit d'éliminer le solvant par filtration et ne garder que les cristaux A.

- La distillation



Exemple :

le produit brut est constitué du produit A et d'impuretés B.

La température d'ébullition de A est $T = 60^\circ\text{C}$, celle de B est de 80°C .

Le produit A se volatilise en premier lorsque la température d'ébullition est de 60°C .

Les vapeurs de A se liquéfient et sont récupérées dans l'erlenmeyer. Les impuretés restent dans le ballon et sont ainsi séparées du produit A.

e. Analyses

Une fois le produit A séparé puis purifié, il faut contrôler sa pureté et l'identifier.

Il existe plusieurs méthodes :

- Chaque espèce chimique pure à une **température de fusion** précise T_f .
Pour les solides, on mesure la température de fusion du produit obtenu sur un **banc Kofler**.
S'il fond à une température égale à T_f , le produit obtenu est pur.
- Pour les liquides, on mesure leur indice de réfraction n avec un **réfractomètre** ou leur température d'ébullition.
Son principe de fonctionnement repose sur la détermination de l'indice du liquide posé sur son prisme.
Cet indice dépend directement de la quantité de soluté présente dans la solution.
- Pour les solides et les liquides on effectue une **spectroscopie IR** ou une **RMN**

f. Rendement :

On appelle rendement r d'une synthèse, le rapport entre la quantité de matière n_{exp} de produit formé expérimentalement sur la quantité de matière n_{th} obtenue si la réaction était totale ou encore la masse m_{exp} de produit obtenue expérimentalement sur la masse m_{th} de produit obtenue si la réaction était totale :

$$r = \frac{n_{exp}}{n_{th}} = \frac{m_{exp}}{m_{th}}$$

Si les produits form's sont sous forme gazeuse, le rendement r est égal au rapport du volume obtenu expérimentalement V_{exp} sur le volume V_{th} obtenu si la réaction 'tait totale :

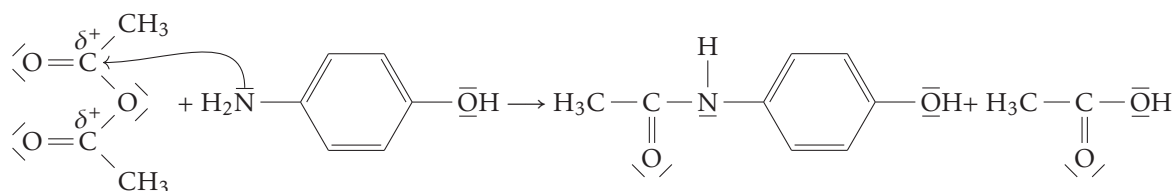
$$r = \frac{V_{exp}}{V_{th}}$$

Bien entendu le rendement doit être le plus grand possible !

II Sélectivité

a. Réactifs chimiosélectifs

Considérons la synthèse du paracétamol. Les réactifs sont la para-aminophénol et l'anhydride éthanique. La réaction est la suivante :



Un composé **polyfonctionnel** est une espèce chimique possédant **plusieurs groupes caractéristiques**.

Le para-aminophénol est un composé polyfonctionnel. Il contient la fonction amine et la fonction alcool. Sur cette molécule, il existe 2 sites donneurs de doublets, 1 sur l'atome d'azote et un sur l'atome d'oxygène.

L'anhydride éthanique va se fixer préférentiellement sur l'atome d'azote (il donne plus facilement son doublet d'électrons car il est moins électronégatif que l'oxygène). La réaction est sélective.

L'anhydride éthanique est un réactif chimiosélectif.

Définition

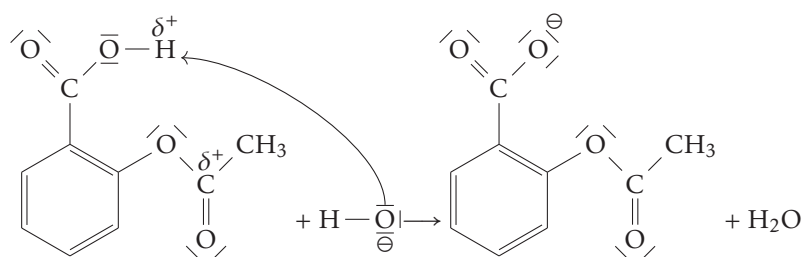
Une réaction est sélective lorsqu'un réactif se fixe préférentiellement sur une fonction d'un composé polyfonctionnel.
Le réactif est qualifié de **chimiosélectif**.

Propriété

La sélectivité d'une réaction d'pend des réactifs utilisés ainsi que des conditions expérimentales (**température, pression, catalyseur, concentration**).

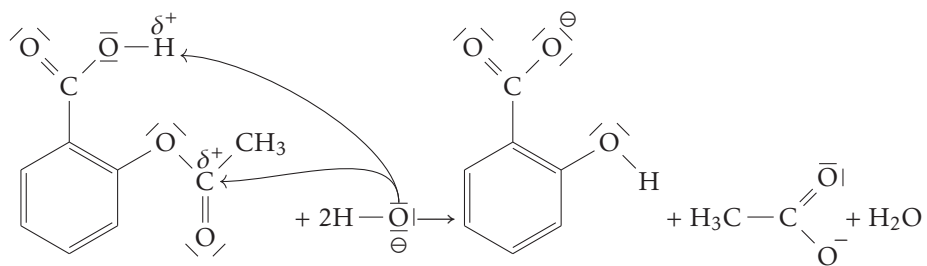
Autre exemple :

L'aspirine est un composé polyfonctionnel qui contient une fonction acide carboxylique et ester. Le réactif HO^- , en faible concentration et à **température ambiante**, réagit **préférentiellement avec l'atome d'hydrogène** du groupement acide carboxylique (réaction acide-base) mais pas avec la fonction ester.



Dans ces conditions expérimentales, HO^- est donc **chimiosélectif** et la réaction est **régiosélective**.

Par contre à **température élevée** les 2 fonctions agissent : le réactif n'est plus chimiosélectif, la réaction n'est plus régiosélective :



Il y a réaction acide-base **et** hydrolyse de la fonction ester.

b. Protection de fonction

Lorsqu'on veut privilégier la réaction entre un réactif et une fonction d'un composé polyfonctionnel, il faut protéger ses autres fonctions.

La fonction à protéger est alors transformée temporairement en une autre fonction et sera ensuite rétablie.

Numérisation d'un signal

I Signaux analogiques et numériques

Définition

On appelle **signal**, toute grandeur physique mesurée au cours du temps.

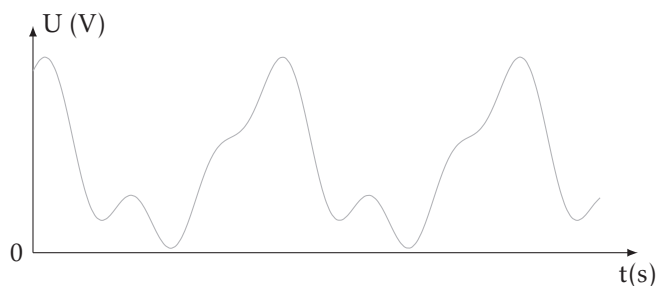
Exemples : tension électrique (en V), température (en $^{\circ}\text{C}$), niveau sonore (dB), pH (sans), cours d'une action ...

a. Signal analogique.

Analogique : contraire de logique !

La logique étant ici "l'art de manipuler" des 0 et des 1 ! (Mais que sont donc ces 0 et ces 1 ?)

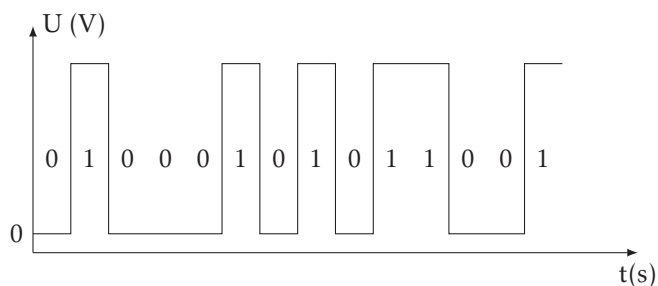
Un signal **analogique** est un signal **continu** au cours du temps.



b. Signal numérique.

Définition

Un signal **numérique** est une suite de 0 et de 1 logiques.



II Numérisation d'un signal

a. Intérêt.

C'est une question de qualité !

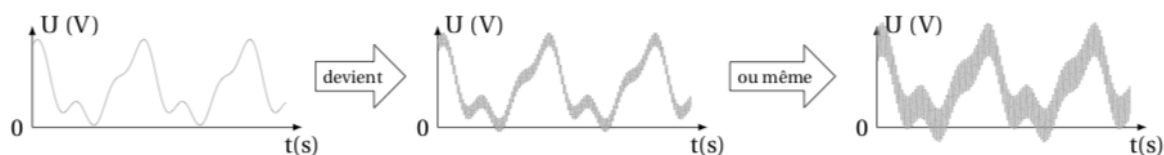
Parmi les bambins de terminale S lisant ce cours, peu connaissent le "doux" grésillement d'un disque vinyle !!

(Il paraît même qu'il y a des nostalgiques !)

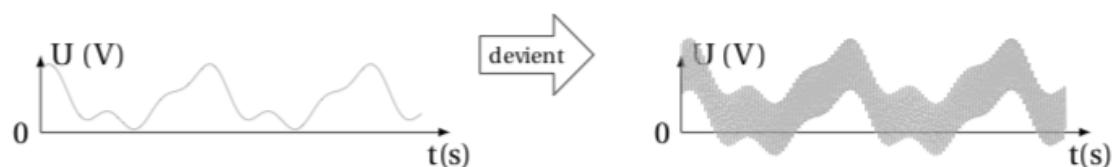
C'est ce qu'on appelle le **bruit de fond**.

Il a pour origines, l'agitation thermique des électrons libres (transmetteurs du signal) dans les circuits électriques et surtout les perturbations dues aux ondes électromagnétiques dans lesquelles nous baignons littéralement !

Alors, un joli signal peut devenir :



Si le signal est trop faible, on peut même ne plus rien reconnaître du tout !



Il est donc impossible de transmettre un tel signal !

Alors qu'en numérique :

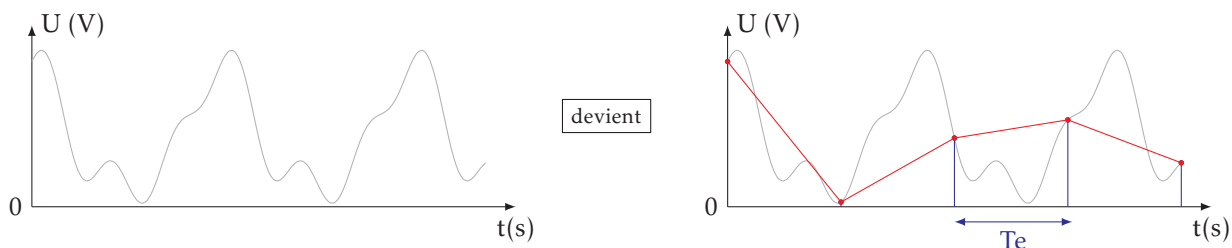


Malgré le bruit, on reconnaît quand même les 0 et les 1 !

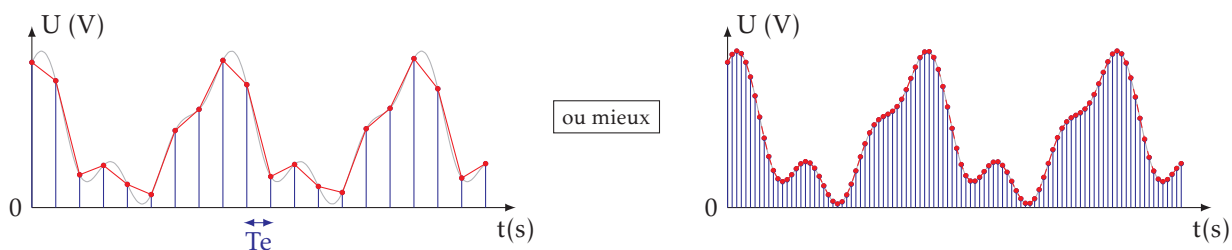
III Échantillonnage

Définition

Comme son nom l'indique, l'échantillonnage consiste à prendre un échantillon du signal à intervalle de temps régulier.
Les échantillons, mis bout à bout doivent restituer le signal le plus fidèlement possible.



Ici, la courbe rouge ne représente pas du tout le signal original. Il faut échantillonner plus **fréquemment** !



Propriété

Le "rendu" d'un signal est meilleur si la **fréquence d'échantillonnage** est élevée.
Le signal est "saucissonné" dans le temps le plus finement possible !

IV Quantification

Il faut également saucissonner le signal en amplitude et attribuer un nombre entier aux différentes valeurs de la tension.

Comme l'ordinateur "travaille" en binaire, on divise la tension par une puissance de 2.

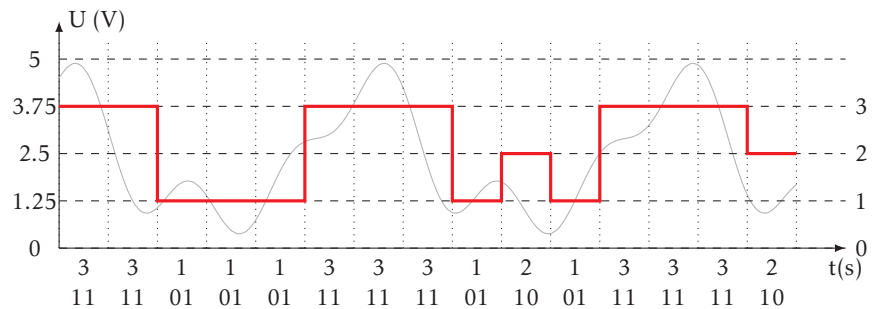
Dans les exemples suivants, on prendra toujours la même fréquence d'échantillonnage.

La tension varie entre 0V et 5V et la valeur numérique attribuée est immédiatement supérieure à la valeur réelle.

Codé sur 2 bits :

On obtient les correspondances :

U (V)	Décimal	Binaire
0	0	00
1,25	1	01
2,5	2	10
3,75	3	11



Définition

On appelle **pas**, la différence de tension entre deux valeurs successives.

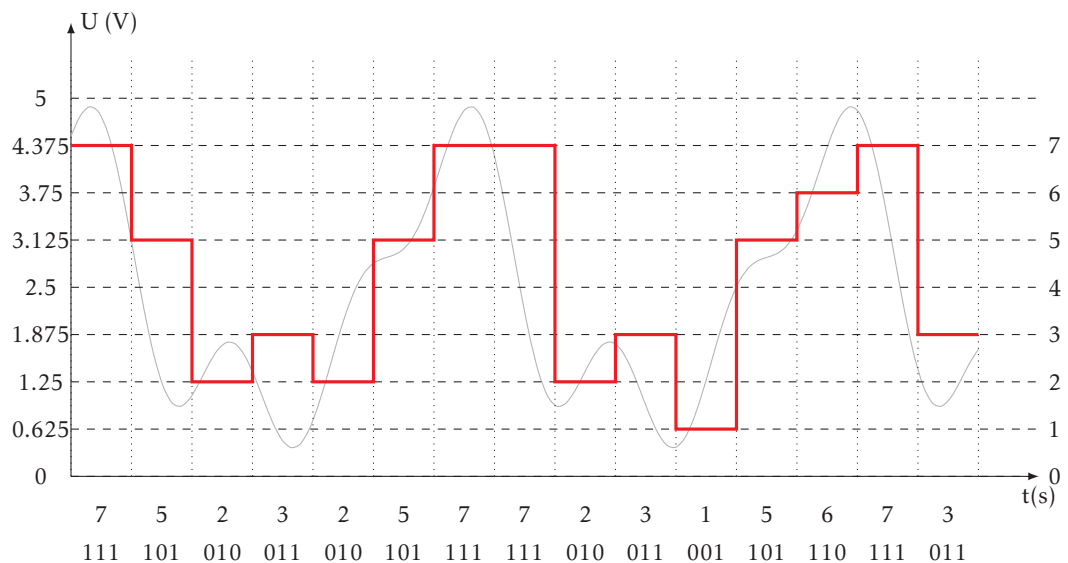
Il dépend du nombre n de bits utilisés pour le codage ainsi que de la valeur de la tension maximale U_{max} :

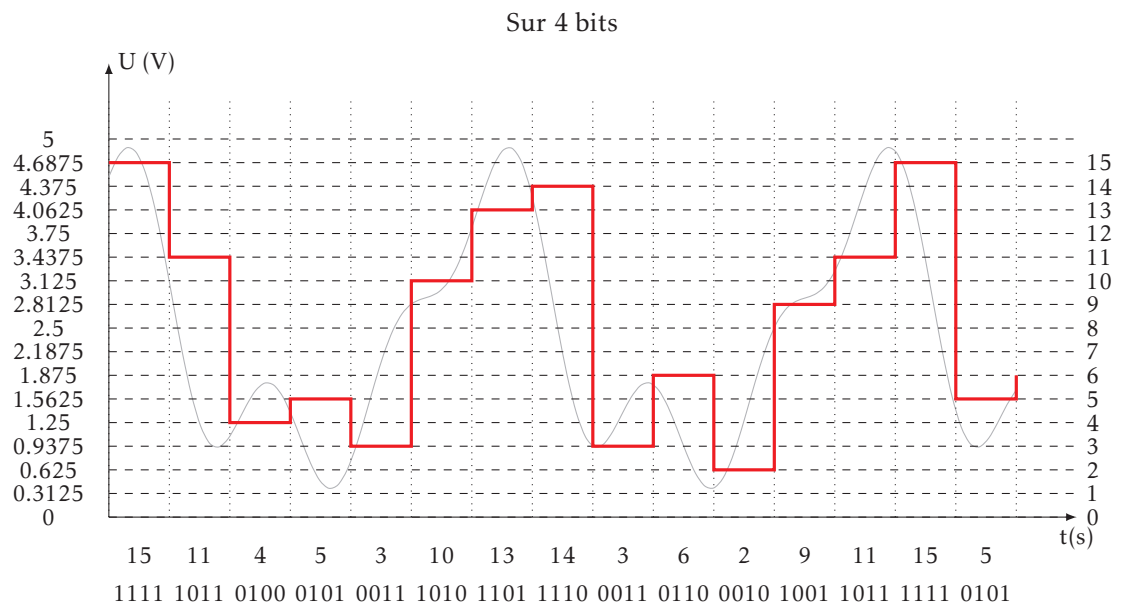
$$p = \frac{U_{max}}{2^n}$$

Le signal rouge est la restitution en tension du signal numérique. Il n'est pas très ressemblant au signal analogique !

Il faut donc "saucissonner" davantage.

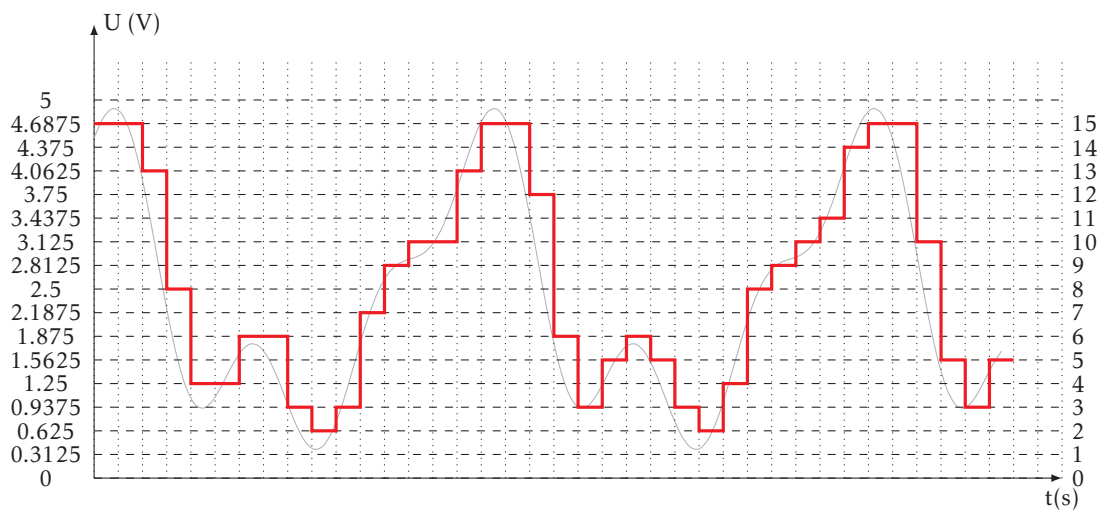
Sur 3 bits





Même si le signal rouge s'approche un peu de signal réel, la ressemblance n'est tout de même pas frappante !

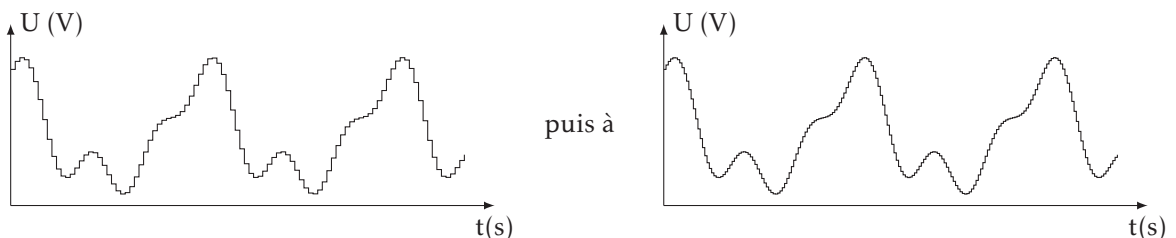
Pour progresser encore, il faut augmenter la fréquence d'échantillonnage et diminuer le pas.



Je vous laisse vérifier que le codage est bien :

1111111111011000010001000110011000110010001101111001101010101101111111111111000
110001101010110010100110010010010001001101010111110111111111010010100110101

Finalement, le signal pourrait ressembler à :



Qu'en est-il aujourd'hui ?

Les ordinateurs actuels codent les informations sur 64 voire 128 bits, c'est-à-dire une suite de 64 ou 128 zéros ou uns par échantillon et à des fréquences avoisinant le MHz.

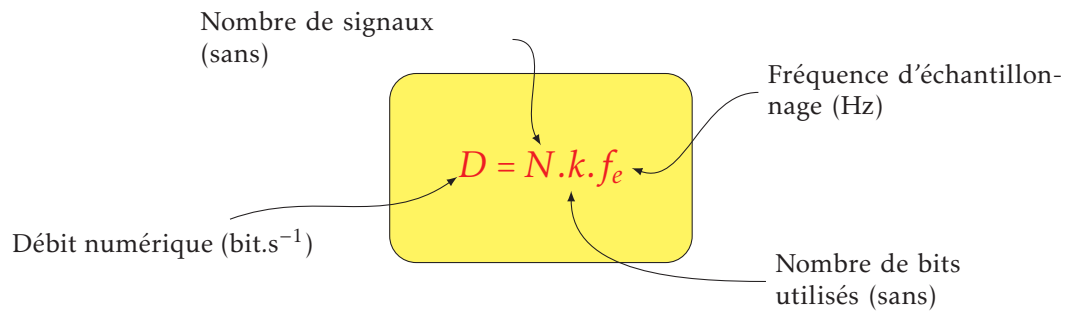
Cela laisse imaginer le nombre d'informations à stocker !

V Transmission

Transmettre des informations signifie les faire transiter à travers un "tuyau". Aujourd'hui, les câbles (notamment les fibres optiques) permettent de faire passer plusieurs signaux simultanément.

Définition

On appelle **débit binaire**, le nombre de bits transmis par unité de temps. Il s'exprime en bits.s^{-1}



Transmission de l'information

I Information numérique

Qu'est ce qu'une information ?

Définition

Une information numérique est une suite binaire de 0 et de 1.

II Transmission de l'information

La chaîne de transmission de l'information correspond à l'ensemble des éléments permettant de transférer des informations d'un point à un autre.

Cette chaîne contient :

- un encodeur qui code l'information à transmettre
- un canal de transmission composé d'un émetteur qui envoie l'information codée et d'un récepteur qui reçoit l'information
- un décodeur qui décode l'information

1 Propagation libre

Quand le signal peut se propager librement suivant toutes les directions, la propagation du signal est dite libre. La transmission d'une onde hertzienne (onde électromagnétique dont les longueurs d'onde sont comprises entre 10^{-3} m et 10^4 m) est une transmission libre entre une antenne émettrice et une antenne réceptrice. Tout le monde peut intercepter le signal.

2 Propagation guidée

La transmission est guidée quand le signal est contraint de se déplacer dans un espace limité : câble électrique, fibre optique...

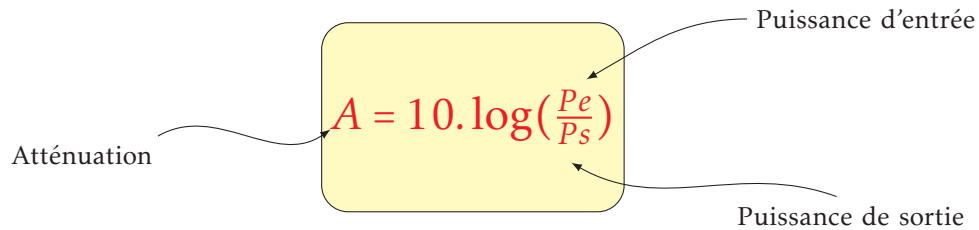
III Atténuation du signal

Tout signal subit différentes perturbations : la distorsion (modification de la fréquence pendant la transmission), l'apparition de « bruits » (signaux parasites qui se superposent au signal transmis) et l'atténuation.

Définition

L'atténuation d'un signal est l'affaiblissement de l'amplitude au cours de la transmission dû à une perte d'énergie c'est-à-dire que, lors d'une transmission guidée, la puissance de sortie du signal est inférieure à sa puissance d'entrée.

On définit l'atténuation A d'un signal par la relation :



P_e : puissance fournie par l'émetteur en watt (W)

P_s : puissance reçue par le récepteur en watt (W)

A : atténuation en décibel (dB)

On définit le coefficient d'atténuation linéique α égal au rapport de l'atténuation A sur la longueur L du fil :

$$\alpha = \frac{A}{L} = \frac{10}{L} \cdot \log\left(\frac{P_e}{P_s}\right)$$

α : coefficient d'atténuation linéique en décibel par mètre (dB.m⁻¹)

A : atténuation en décibel (dB)

L : longueur du fil (m)

Chimie et respect de l'environnement

I Une chimie plus responsable

1 Utilisation atomique (ou l'art d'économiser les atomes)

Définition

C'est le rapport entre la masse du produit recherché et la masse des réactifs utilisés.

Soit la réaction : $A + 3B \longrightarrow 2C + D$ où C est le produit recherché.

$$EA = \frac{m(C)}{m(A) + m(B)}$$

Quand la réaction a lieu x fois comme elle est écrite :

$$EA = \frac{2M(C)}{M(A) + 3M(B)}$$

2 Choix du solvant

Définition

Les chimistes se doivent autant se faire que peut, utiliser les solvants les moins nocifs possibles, les moins volatiles possibles et privilégier l'eau.

3 Économie d'énergie

Propriété

De même, il est nécessaire de développer des réactions chimiques les moins énergivores : c'est tout l'intérêt de la catalyse.

II Une chimie durable

Lutter contre l'effet de serre !

Le dioxyde de carbone produit par combustion des énergies fossiles contribue au réchauffement climatique par effet de serre.

Il est donc nécessaire de reconsidérer le cycle du carbone.

1 Les agroressources

Propriété

Brûler une ressource issue de l'agriculture produit autant de dioxyde de carbone qu'il en a été consommé pour la synthétiser par photosynthèse.
Le bilan est donc nul !

Mais les énergies issues de la biomasse entrent en compétition avec l'alimentation.

2 Valorisation du dioxyde de carbone

Lutter contre l'effet serre, c'est aussi lutter contre la production de dioxyde de carbone dans l'atmosphère.

Propriété

Le dioxyde de carbone, produit lors des combustions, est difficile à récupérer, à l'image des transports par exemple.

Méthode :

Il est toutefois indispensable de mettre au point des techniques permettant soit de :

- stocker le dioxyde de carbone
- le recycler en temps que matière première pour d'autres réactions chimiques

3 Recyclage

Cela tombe sous le sens n'est-ce-pas ?

Enjeux énergétiques

I Énergie primaire, utile

Dans la vie courante, le mot énergie est plutôt compris comme source d'énergie.

Par exemple, le pétrole et le charbon sont deux sources d'énergie différentes pour le quidam, mais toutes deux de l'énergie chimique (potentielle) pour le scientifique.

Définition

On appelle **énergie primaire** toute source d'énergie disponible dans la nature **avant transformation** pour utilisation.

Définition

L'énergie finale est l'énergie utile.
Passer de l'énergie primaire à l'énergie utile est souvent très coûteux (les pertes sont importantes).

II Bilan énergétique

Que ce soit pour les transports ou l'habitat, l'énergie consommée termine toujours sous forme d'énergie d'agitation thermique.

Définition

Un système est dit en **régime permanent** si les apports d'énergie compensent les pertes vers le milieu extérieur.

$$\Delta E_{\text{totale}} = \Delta E_{\text{apports}} + \Delta E_{\text{pertes}} = 0$$

avec $\Delta E_{\text{apports}} > 0$ et $\Delta E_{\text{pertes}} < 0$

a. Dans le bâtiment.

Lorsqu'il existe une différence de température ΔT entre l'intérieur et l'extérieur d'un bâtiment, il y a transfert thermique à travers les parois du bâtiment.

- En hiver, il faut chauffer l'intérieur pour compenser les pertes au profit de l'extérieur.
- En été, on peut climatiser l'intérieur pour compenser l'apport d'énergie venant de l'extérieur.

b. Dans les transports.

Se déplacer sans frottements (notamment avec l'air) est une utopie.

Or les forces de frottements effectuent toujours un travail résistant, impliquant des pertes d'énergie du véhicule.

Il faut donc sans cesse apporter de l'énergie pour maintenir un régime permanent (vitesse constante par exemple).



Économies d'énergie

Comment économiser l'énergie ?

La meilleure façon d'économiser l'énergie est de ne pas la consommer !

Propriété

Par économie d'énergie, on entend :

- moins consommer
- consommer de l'énergie renouvelable.

Cela sous-entend que :

- a. Dans les bâtiments :
 - limiter les transferts thermiques en isolant les parois.
 - utiliser des énergies renouvelables (solaire...)
- b. Dans les transports :
 - alléger les véhicules
 - améliorer les moteurs
 - changer d'énergie au profit du renouvelable