

Physique Chimie

Livre du professeur

Term

spécialité

Sous la direction de
Jean Pierre DURANDEAU,
et André DURUPTHY

Vincent BESNARD
Lycée Montesquieu à Bordeaux

Marc BIGORRE
Lycée des Graves à Gradignan

Odile DURUPTHY
Lycée Paul Cézanne à Aix en Provence

Thierry DULAURANS
Lycée Pape Clément à Pessac

Michel FANGUET
Lycée Jean Lurçat à Martigues

Rosine FANGUET
Lycée Jean Lurçat à Martigues

Magali GIACINO
Lycée Paul Cézanne à Aix en Provence

Bruno POUDENS
Lycée des Graves à Gradignan



HACHETTE
Éducation

Couverture et maquette intérieure : Nicolas Piroux

Composition et mise en page : Desk

Schémas : Patrick Hanequand

Suivi éditorial : Annie Herschlikowitz

www.hachette-education.com

© HACHETTE LIVRE 2007, 43, quai de Grenelle, F 75905 Paris Cedex 15.
I.S.B.N. 978-2-01-135449-5

Tous droits de traduction, de reproduction et d'adaptation réservés pour tous pays.

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

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, sans autorisation de l'éditeur ou du Centre français de l'exploitation du droit de copie (20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris), constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal.

Avant-propos

Les chapitres du livre du professeur présentent :

- le rappel du programme (Bulletin Officiel hors série n° 4 du 30 août 2001) correspondant au chapitre, et indiquant les contenus, les connaissances et savoir-faire exigibles, les réinvestissements du programme du tronc commun, les exemples d'activités, ainsi que les commentaires des concepteurs du programme ;
- la liste du matériel et des produits, des indications pour leur emploi en toute sécurité. Dans la mesure du possible, l'utilisation du matériel déjà présent dans les lycées a systématiquement été recherchée ;
- des commentaires sur le déroulement du chapitre permettant aux auteurs de préciser leurs choix pédagogiques et de donner toutes les indications nécessaires pour la réussite des expériences proposées, ainsi que des explications théoriques complémentaires destinées aux professeurs. Les activités expérimentales illustrant le cours en physique, le contenu et la place des séances de Travaux pratiques en chimie sont ainsi justifiées ;
- le corrigé complet des activités, Travaux pratiques et exercices du livre de l'élève avec, si nécessaire, des compléments pour le professeur ;
- de nombreuses références bibliographiques et documentaires (livres, revues, logiciels, cédéroms, sites Internet...).

Nous souhaitons grâce à ce document, complément indispensable du livre de l'élève, apporter une aide efficace aux professeurs qui devront appliquer le programme.

Comme pour le livre de l'élève, nous acceptons bien volontiers les critiques et remarques de nos collègues pour ce classeur ; nous les en remercions par avance.

Les auteurs

Sommaire

PHYSIQUE

1. Formation des images	5
2. La lunette astronomique	12
3. Le microscope	22
4. Le télescope de NEWTON	31
5. Les sons musicaux	37
6. Instruments à cordes	42
7. Instruments à vent	46
8. Transmission d'informations par ondes électromagnétiques	50
9. Réalisation d'un récepteur radio	56
Sujets BAC	59

CHIMIE

10. Chromatographies	63
11. Extraction de substances naturelles	67
12. Synthèses d'additifs alimentaires	71
13. Synthèses d'espèces azotées	76
14. Dosages par étalonnage	81
15. Titrages d'oxydoréduction	85
16. Titrages acido-basiques	90
17. Titrages par précipitation et complexation	95
18. Séparations d'espèces métalliques en hydrométallurgie	100
19. Électrolyses	104
20. Formulation et conditionnement	109
Sujets BAC	113
Annexes	116

Formation des images

Programme

Ce chapitre correspond à la première partie de l'extrait suivant du programme :

A : Produire des images, observer (5 séquences de 2 heures).

Activités

- Présentation d'instruments d'optique d'observation (téléscope, microscope...)
- Analyse commentée des notices.
- Construction graphique d'images en relation avec les manipulations réalisées sur le banc d'optique.
- Construction de la marche d'un faisceau pour une lentille mince, pour un miroir.
- Le rétroviseur : un miroir divergent.
- Utilisation de logiciels de construction et/ou de simulation illustrant les propriétés d'une lentille et d'un miroir.

Contenus

1. Formation d'une image

1.1. Image formée par une lentille mince

- Construction graphique de l'image :
 - d'un objet perpendiculaire à l'axe optique ;
 - d'un point objet situé à l'infini.
- Relation de conjugaison sous forme algébrique, grandissement.
- Validité de cette étude, conditions de GAUSS.

1.2. Image formée par un miroir sphérique convergent

- Construction graphique de l'image :
 - d'un objet plan perpendiculaire à l'axe optique principal ;
 - d'un point objet situé à l'infini.

Compétences et savoir-faire exigibles

• Pour une lentille :

- positionner sur l'axe optique le centre optique et les foyers ;
- connaître la définition de la distance focale, de la vergence et leurs unités ;
- connaître et savoir appliquer les relations de conjugaison sous forme algébrique et celle du grandissement ;
- construire l'image d'un objet plan perpendiculaire à l'axe optique ;
- construire l'image d'un point objet situé à l'infini.

• Pour un miroir sphérique :

- positionner le sommet, le centre ; tracer l'axe optique principal ; positionner le foyer principal ;
- connaître la définition de la distance focale ;
- construire l'image d'un objet plan, perpendiculaire à l'axe optique principal ;
- construire l'image d'un point objet situé à l'infini.

• Pour une lentille ou un miroir plan sphérique :

- déterminer à partir d'une construction à l'échelle, les caractéristiques d'une image ;
- retrouver par construction les caractéristiques d'un objet connaissant son image ;
- construire la marche d'un faisceau lumineux issu d'un point source à distance finie ou infinie.

Savoir-faire expérimentaux

- Réaliser un montage d'optique à partir d'un schéma.
- Régler un montage d'optique de façon à observer une image sur un écran.
- Utiliser un banc d'optique, réaliser des mesures et les exploiter.
- Déterminer la distance focale d'une lentille mince convergente et d'un miroir convergent.

Matériel

1. Rechercher l'image formée par une lentille convergente

- Un banc d'optique.
- Un objet et une lampe.
- Une ou plusieurs lentilles pour les groupes les plus rapides.
- Un écran.

2. Trouver graphiquement l'image formée par une lentille convergente

- Papier millimétré.

3. Simuler les propriétés d'une lentille convergente

- Un ordinateur.
- Un accès Internet.

4. Rechercher le foyer d'un miroir sphérique concave

- Une lampe permettant de produire un faisceau de rayons parallèles.
- Un miroir sphérique.

5. Rechercher les images formées par un miroir sphérique concave

- Un banc d'optique.
- Une lampe et un objet.
- Un miroir sphérique.
- Un écran transparent percé d'un trou afin de laisser passer les rayons incidents issus de l'objet et qui seront réfléchis par le miroir sphérique.
- Un ordinateur avec un accès Internet.

Expérimenter

1. Rechercher l'image formée par une lentille convergente

Au cours de cette première activité, l'élève va pouvoir se familiariser avec le matériel (banc d'optique, lentilles, source lumineuse, écran) déjà utilisé en Première S. Il va

pouvoir se réapproprier la formule de conjugaison et mieux maîtriser la notion de grandeur algébrique.

Réponses aux questions

1. On n'observe pas d'image sur un écran lorsque l'objet se situe entre la lentille et son plan focal objet.

2. Relation de conjugaison :

$$\frac{1}{OA'} - \frac{1}{OA} = \frac{1}{OF'} = \frac{1}{f'}$$

Formule du grandissement :

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}}$$

2. Trouver graphiquement l'image formée par une lentille convergente

La construction géométrique de l'image d'un objet à travers une lentille a déjà été abordée en Première S. C'est l'occasion de remettre en place le tracer des trois rayons particuliers (Doc. 1).

Réponses aux questions

1. L'image $A'B'$ est renversée par rapport à l'objet AB .

2. L'image est deux fois plus petite que l'objet.

3. $\overline{OA'} = \frac{3}{2}\overline{OF'}$.

3. Simuler les propriétés d'une lentille convergente

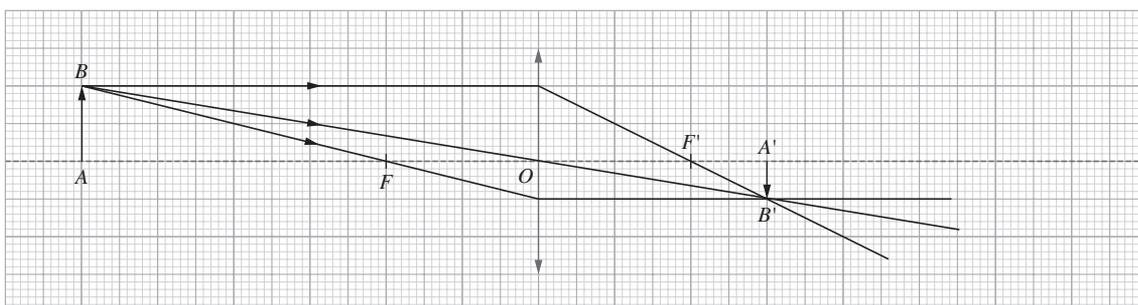
Les constructions géométriques et les mesures sur un banc d'optique sont un passage obligé dans l'optique géométrique. Les simulations sont toutefois un bon complément. L'élève peut vérifier rapidement et qualitativement si ses mesures ou ses constructions géométriques sont correctes ou du moins cohérentes.

Il peut également poursuivre en autonomie l'étude des lentilles et des miroirs. Certains résultats sont très rapidement mis en évidence.

Par exemple, il est très fastidieux et/ou trop long pour un élève, lors d'une séance de spécialité, de voir expérimentalement et géométriquement l'évolution de l'image d'un objet lorsqu'on modifie la distance lentille objet. Une simulation donne très rapidement un résultat visuel.

Réponses aux questions

1. a. Lorsque l'objet se rapproche du foyer objet de la lentille, son image est de plus en plus grande et se forme de plus en plus loin derrière la lentille.



Doc. 1

- b.** L'image est renversée et a la même dimension que celle de l'objet.
- c.** Lorsque l'objet se trouve à une distance comprise entre f' et $2f'$, la taille de l'image est supérieure à celle de l'objet.
- d.** Lorsque l'objet est très loin de la lentille, on peut le supposer à l'infini. Son image à travers la lentille convergente se situe dans le plan focal image de la lentille.
- 2.** L'image se situe avant la lentille.

4. Rechercher le foyer d'un miroir sphérique concave

Réponses aux questions

1. Le foyer image F' du miroir est le point d'intersection des rayons réfléchis.

On constate que $\overline{SF'} = \frac{1}{2}\overline{SO}$.

2. On peut qualifier ce miroir de convergent car les rayons réfléchis se rapprochent plus ou s'éloignent moins de l'axe optique que les rayons incidents.

5. Rechercher les images formées par un miroir sphérique concave

L'utilisation d'un écran percé est plus confortable pour la manipulation et les mesures. Cependant, quel que soit l'écran, il faut bien indiquer à l'élève de décaler légèrement l'axe optique du miroir de l'axe du banc d'optique afin que l'image de l'objet lumineux se forme sur l'écran (et non sur le trou pour l'écran percé).

Réponses aux questions

1. On observe une image sur l'écran si l'objet se trouve à une distance du miroir supérieure ou égale à SF' .

2. Lorsque l'objet se situe entre O et F' , son image est plus grande ($A'B' > AB$).

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

1. L'affirmation **2** est exacte.

1. L'unité du système international de la distance focale d'une lentille et d'une distance en général est le mètre. L'affirmation **1** est fautive.

2. La vergence s'exprime en dioptries de symbole δ . L'affirmation **2** est exacte.

3. $OF = OF' = 20$ cm, par contre $\overline{OF} = -20$ cm et $\overline{OF'} = 20$ cm. L'affirmation **3** est fautive.

4. $C = \frac{1}{f'} = \frac{1}{0,20} = 5 \delta$. La distance focale s'exprime en mètre, l'affirmation **4** est fautive.

2. Les affirmations **1**, **2** et **4** sont exactes.

1. En se déplaçant dans le sens de propagation de la lumière, on rencontre l'objet AB avant la lentille, donc $\overline{OA} = -50$ cm. L'affirmation **1** est exacte.

2. Pour déterminer $\overline{OA'}$ on utilise la relation de conjugaison $-\frac{1}{\overline{OA}} + \frac{1}{\overline{OA'}} = C$.

Il vient $\overline{OA'} = \frac{\overline{OA}}{1 + C \cdot \overline{OA}} = 1,0$ m.

L'affirmation **2** est exacte.

3. Le grandissement a pour expression :

$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} = \frac{1,0}{-0,50} = -2.$$

L'affirmation **3** est fautive.

4. Le grandissement est négatif, l'image est renversée. L'affirmation **4** est exacte.

5. L'image est deux fois plus grande que l'objet. L'affirmation **5** est fautive.

3. Constructions géométriques correctes : **(2)** et **(3)**.

• Le schéma **(1)** est faux. En effet, le rayon issu de B et parallèle à l'axe optique ne passe pas par F' après la traversée de la lentille. De même, le rayon parallèle à l'axe optique après la traversée de la lentille doit passer par F .

• Le schéma **(4)** est faux. Un objet situé à l'infini a son image dans le plan focal image de la lentille. Ce n'est pas le cas ici.

4. Constructions géométriques incorrectes : **(2)** et **(3)**.

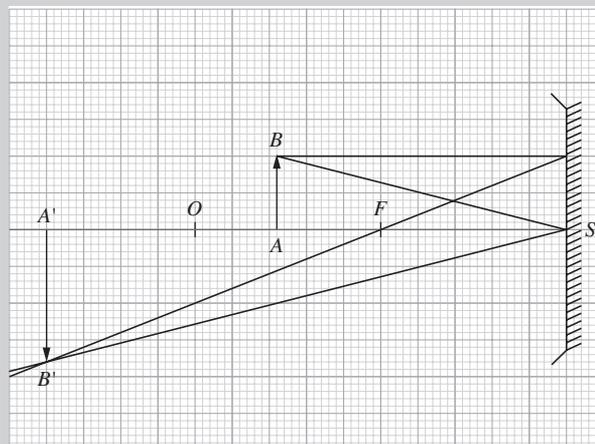
• Le schéma **(2)** est incorrect. Le rayon issu de B et parallèle à l'axe optique, après réflexion sur le miroir doit passer par le foyer F' du miroir. Ce n'est pas ici le cas.

• Le schéma **(3)** est incorrect. Le rayon issu de B et passant par le centre du miroir se réfléchit sur lui-même. Ce n'est pas vérifié ici.

5. Les affirmations **2** et **3** sont exactes.

• La distance focale d'un miroir sphérique est égale à la moitié de la distance SC . L'affirmation **1** est fautive.

• Par construction graphique, l'image est à 14 cm du sommet du miroir, plus grande que l'objet et renversée. Les affirmations **2** et **3** sont exactes.



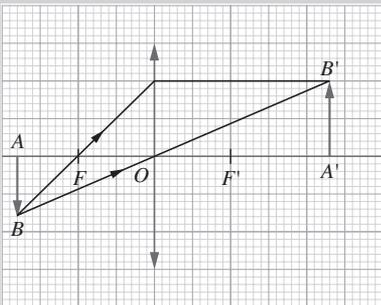
6. Constructions incorrectes : **(2)**, **(3)** et **(5)**.

- Le schéma ② est incorrect. P' situé dans le plan focal image indique que le point objet P est rejeté à l'infini. Ce n'est pas ici le cas.
- Le schéma ③ est incorrect, car tous les rayons issus d'un même point objet P , après la traversée de la lentille, se coupent en un point image P' . Cette propriété n'est pas vérifiée.
- Le schéma ⑤ ne convient pas, car tout rayon réfléchi sur un miroir sphérique passant par son centre optique O est confondu avec le rayon incident. La construction géométrique ne le respecte pas.

7. Les affirmations 1 et 3 sont exactes.

Utiliser les acquis

8. 1. Par lecture graphique et en respectant l'échelle utilisée, la distance focale f' de la lentille est de 4,0 cm.



2. L'objet se situe sur le graphique 1,8 cm devant la lentille soit en réalité à 7,2 cm de O .

3. En choisissant un axe vertical orienté vers le haut, on peut lire :

$$\overline{A'B'} = 1,0 \quad \text{et} \quad \overline{AB} = -0,80$$

soit un grandissement $\gamma = -1,3$.

4. De la relation de conjugaison,

$$-\frac{1}{OA} + \frac{1}{OA'} = \frac{1}{f'}$$

il vient :

$$\overline{OA} = -7,1 \times 10^{-2} \text{ m.}$$

L'objet est situé 7,1 cm devant la lentille soit, à l'échelle 1/4, 1,8 cm devant L .

Le grandissement a pour expression :

$$\begin{aligned} \gamma &= \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} \\ &= \frac{9,2}{-7,1} = -1,3. \end{aligned}$$

On retrouve bien les résultats obtenus avec la construction géométrique.

9. 1. $\frac{1}{OA'}$ et $\frac{1}{OA}$ représentent l'inverse d'une

distance. Avec les valeurs indiquées sur les deux axes du graphique, ces deux grandeurs s'expriment en m^{-1} .

2. D'après la relation de conjugaison :

$$\frac{1}{OA'} = \frac{1}{OA} + \frac{1}{f'}$$

3. Lorsque $\frac{1}{OA} = 0$, alors $\frac{1}{OA'} = \frac{1}{f'}$.

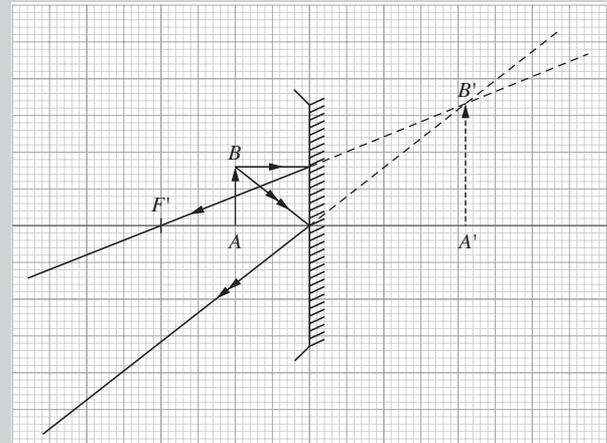
En prolongeant la droite et par lecture graphique :

$$\frac{1}{f'} = 4,0 \text{ m}^{-1}$$

soit $f' = 0,25 \text{ m.}$

4. La modélisation attribue une valeur de $4,03 \text{ m}^{-1}$ à $\frac{1}{f'}$, soit $f' = 0,25 \text{ m.}$ Cela confirme le résultat obtenu à la question précédente.

10. 1. 2.



3. L'image est droite et plus grande que l'objet.

4. Par lecture graphique : $\gamma = 2$.

5. Par une construction géométrique on constate que la hauteur de l'image diminue.

Le grandissement diminue.

11. 1. La cuillère joue le rôle de miroir sphérique convergent.

2. Sur la photographie de gauche, l'objet est plus petit que l'image.

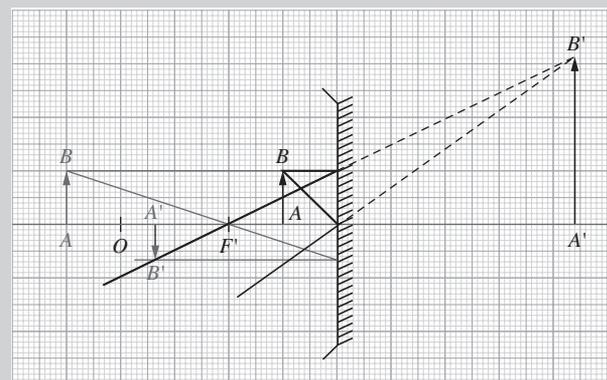
C'est l'inverse sur la photographie de droite.

3. L'image est droite par rapport à l'objet sur la photographie de gauche ; le grandissement est positif.

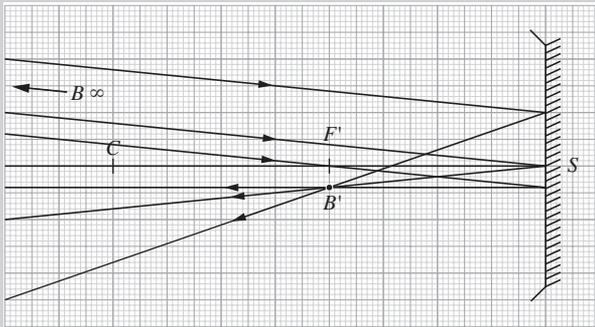
Le grandissement est négatif sur la photographie de droite car l'image est renversée.

4. Lorsque l'objet est situé à une distance d du miroir supérieure au rayon du miroir, le grandissement est négatif et supérieur à -1 (image de droite).

Si $d < f'$, l'image est droite et plus grande que l'objet (image de gauche).



12. 1. L'image d'un objet situé à l'infini se forme après réflexion sur un miroir sphérique dans son plan focal.

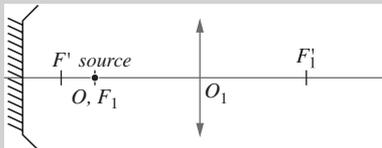


2. Après réflexion sur le miroir, tous les rayons issus d'un même point objet B convergent en un point B' image de B . Si on assimile le soleil à un objet ponctuel, les rayons après réflexion convergent en un point. C'est en ce point que la lumière se concentre.

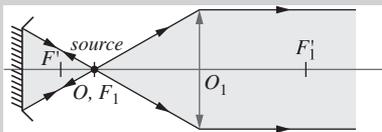
3. Pour enflammer les voiles d'un bateau situé à 300 m, il faut que le miroir sphérique ait une distance focale de 300 m.

13. 1. Après traversée de la lentille, les rayons sont parallèles à l'axe optique. Le filament de la lampe est donc placé au foyer objet de la lentille convergente. Les rayons émis par la lampe et réfléchis par le miroir sont confondus. Le filament est donc placé au centre du miroir.

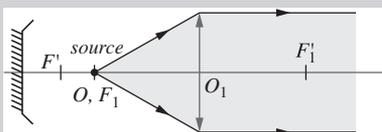
2.



3.



Trajet d'un faisceau éclairant tout le miroir

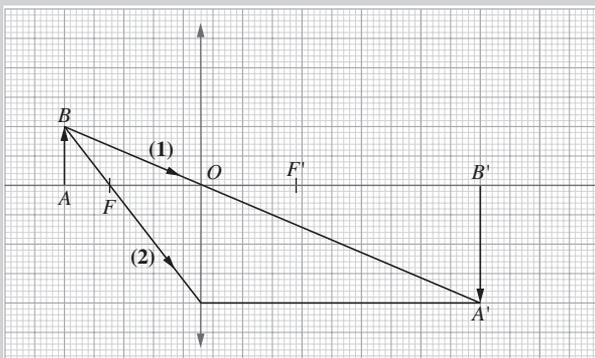


Trajet d'un faisceau éclairant directement la lentille

4. L'intérêt du miroir sphérique est d'augmenter l'intensité lumineuse émise par le projecteur tout en conservant le faisceau parallèle.

14. 1. et 2.

Le rayon (1) permet de positionner la lentille.



3. Le rayon (2) permet de positionner son foyer objet.

On place le foyer image F' tel que $\overline{OF} = -\overline{OF'}$.

4. Par lecture graphique, la distance focale de la lentille est de 16 mm soit $f' = 80$ mm en réel.

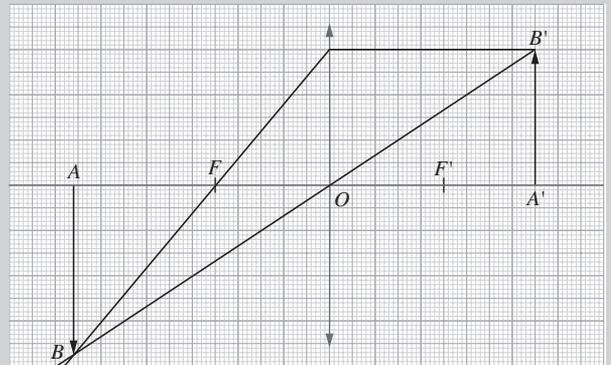
5. Graphiquement le grandissement $\gamma = -2$.

L'image est renversée et deux fois plus grande que l'objet.

6. Par le calcul, $\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} = -2,0$.

On retrouve le grandissement déterminé graphiquement.

15. 1. La position de l'objet est sur le graphique à 5,6 cm de la lentille soit 56 cm en réel.



2. De la relation de conjugaison :

$$-\frac{1}{\overline{OA}} + \frac{1}{\overline{OA'}} = \frac{1}{f'}$$

il vient

$$\overline{OA} = -0,56 \text{ m.}$$

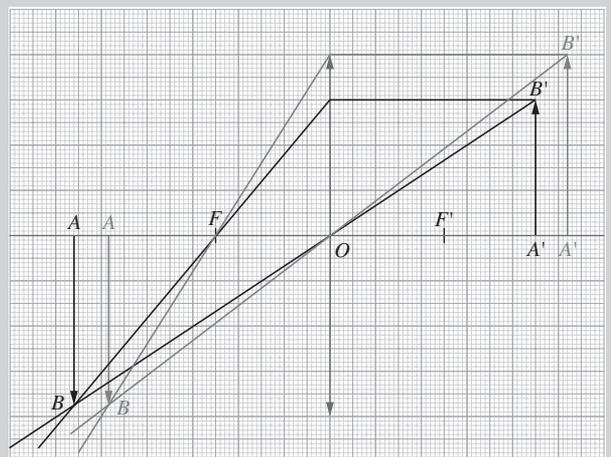
On retrouve bien le même résultat qu'à la question précédente.

3. $A'B'$ est renversée et plus petite que l'objet AB .

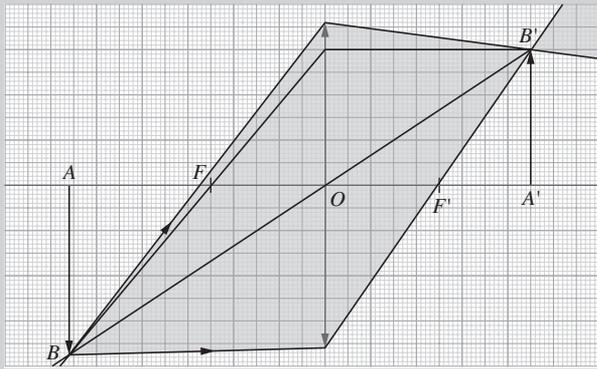
$$\gamma = \frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} = \frac{0,45}{-0,56} = -0,80.$$

Le grandissement est négatif, l'image est donc renversée. Le grandissement est, en valeur absolue, inférieur à 1, l'image est plus petite que l'objet.

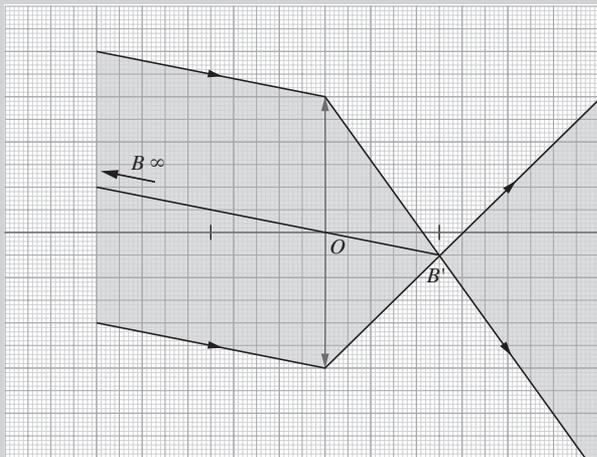
4. On constate qu'en approchant l'objet de la lentille avec $\overline{OA} > f'$, les dimensions de l'image augmentent.



5.



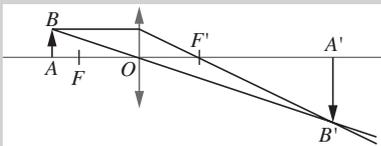
6.



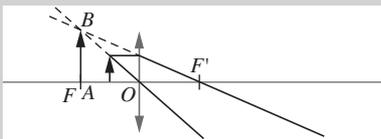
16. 1. L'image est droite, le grandissement γ est positif.

L'image est plus grande que l'objet, la valeur absolue du grandissement $|\gamma| > 1$.

2. a. L'image est plus grande et renversée.



b. L'image est plus grande et droite.



c. La lentille est utilisée en loupe dans **2. b.** puisque l'image est droite et plus grande que l'objet.

$$3. \gamma = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} = 3, \text{ d'où :}$$

$$\overline{OA'} = 3 \overline{OA}.$$

La relation de conjugaison devient :

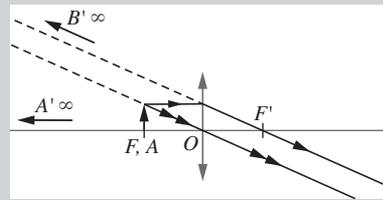
$$\frac{1}{3 \overline{OA}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$$

$$\text{Il vient } \overline{OA} = -\frac{2}{3} f' = -33 \text{ mm}$$

$$\text{et } \overline{OA'} = -100 \text{ mm.}$$

4. a. L'objet AB doit être placé dans le plan focal objet de la lentille.

b.



5. a. La lentille convergente joue le rôle de loupe.

b. Pour que l'œil ne se fatigue pas, il faut que l'image observée soit située à l'infini.

Le nombre indiquant la date se situe à la distance focale de la lentille, devant cette dernière.

La lentille a donc une distance focale de 2 mm.

17. 1. La source S est placée au foyer objet F_1 de la lentille L_1 . Son image est rejetée à l'infini et les rayons issus de S , après traversée de L_1 , sont parallèles entre eux et à l'axe optique.

2. a. Soit A le point objet de la plaque de cristaux liquides situé sur l'axe optique et A' son point image situé sur l'écran. La relation de conjugaison permet d'écrire :

$$\frac{1}{\overline{O_2 A'}} - \frac{1}{\overline{O_2 A}} = \frac{1}{f'_2}, \text{ avec } O_2 \text{ le centre optique de}$$

la lentille de projection L_2 .

$$\text{Il vient } \overline{O_2 A} = -2,8 \times 10^{-2} \text{ m.}$$

La distance entre la plaque de cristaux liquides et la lentille L_2 est de 2,8 cm.

b. Le grandissement a pour expression :

$$\gamma = \frac{\overline{A' B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_2 A'}}{\overline{O_2 A}} = \frac{0,90}{-2,8 \times 10^{-2}} = -32.$$

La largeur L' de l'image est donc égale à :

$$L' = 32 L = 88 \text{ cm}$$

et sa hauteur $b' = 32 b = 49 \text{ cm.}$

c. La diagonale de l'image est égale à :

$$\sqrt{L'^2 + b'^2} = \sqrt{88^2 + 49^2} = 101 \text{ cm}$$

ce qui correspond à la valeur annoncée dans les caractéristiques de l'appareil.

d. Une image 16/9 a une largeur $L' = 16x$ et une hauteur $b' = 9x$.

$$\text{Il vient } L' = \frac{16}{9} b'.$$

Les valeurs obtenues au **2. b.** vérifient cette égalité.

3. a. En utilisant le même raisonnement qu'au **2. a.** on trouve un grandissement $\gamma = -40$.

L'image sur l'écran est plus grande et a pour dimensions $L' = 110 \text{ cm}$ et $b' = 62 \text{ cm.}$

b. Avec le même recul (0,90 m) l'image formée est plus grande. L'utilisation d'un vidéo-projecteur à focale courte dans une petite salle est justifiée.

18. 1. FAUX, l'image d'un objet à travers un miroir plan est le symétrique de l'objet par rapport au plan défini par le miroir. L'objet et l'image sont de même dimension.

$$2. \text{ FAUX, } C = \frac{1}{f'} = \frac{1}{0,10} = 10 \delta.$$

3. VRAI.

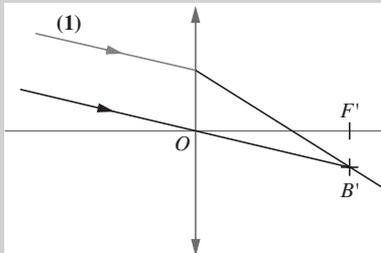
De la relation de conjugaison :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$$

il vient

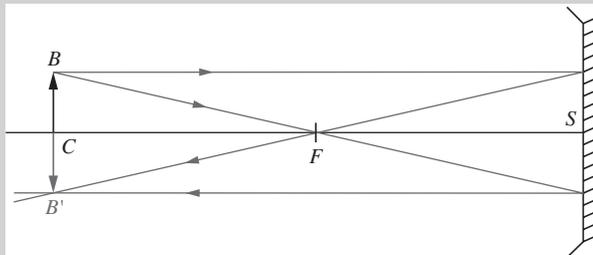
$$\overline{OA'} = 0,12 \text{ m.}$$

4. VRAI.



On considère que le rayon (1) provient d'un point situé à l'infini.

5. VRAI.



19. A. Un objet situé à l'infini donne une image à travers une lentille dans le plan focal image de cette dernière.

$$OA' = OF' = 50 \text{ mm.}$$

B. 1. L'objet se rapproche de la lentille. L'image se forme derrière le plan focal image de la lentille. La distance lentille écran doit augmenter.

2. a. On utilise la relation de conjugaison :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$$

avec $\overline{OA'} = 55 \text{ mm}$ et $f' = 50 \text{ mm}$.

On calcule $\overline{OA} = -550 \text{ mm}$.

$$\text{b. } \gamma = \frac{\overline{OA'}}{\overline{OA}} = \frac{55}{-550} = -\frac{1}{10}.$$

C. 1. Les dimensions de l'image sur la pellicule sont $10 \text{ mm} \times 15 \text{ mm}$.

$$\text{2. a. } |\gamma| = \frac{24}{100} \text{ ou } \frac{36}{150} = 0,24.$$

b. Du grandissement on déduit que :

$$\overline{OA'} = -\frac{1}{4}\overline{OA}.$$

La relation de conjugaison permet d'écrire :

$$-\frac{4}{\overline{OA}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$$

Il vient $\overline{OA} = -5f' = -250 \text{ mm}$

et $\overline{OA'} = 62,5 \text{ mm}$.

c. Pour que $\overline{OA'} = 62,5 \text{ mm}$, il faut adapter une bague allongée de 10 mm et placer la pellicule $52,5 \text{ mm}$ derrière l'objectif sans bague.

Sites Internet

- <http://www.up.univ-mrs.fr/~laugierj/CabriJava/>
- <http://subaru2.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/optigeo/mnuopgeo.html>

La lunette astronomique

Programme

Ce chapitre correspond à la deuxième partie de l'extrait suivant du programme.

*A : Produire des images, observer
(5 séquences de 2 heures).*

Activités

- Observation et rôle des constituants de trois instruments d'optique : microscope, lunette astronomique, télescope.
- Construction graphique d'images en relation avec les manipulations réalisées sur le banc d'optique.
- Construction de la marche d'un faisceau à travers les instruments d'optique étudiés.
- Utilisation de logiciels de construction et/ou de simulation illustrant les instruments d'optique.

Contenus

2. Quelques instruments d'optique

2.2 La lunette astronomique

- Description sommaire et rôle de la lunette astronomique : objectif, oculaire.
- Modélisation de la lunette astronomique par un système afocal de deux lentilles minces :
 - construction graphique de l'image intermédiaire et de l'image définitive d'un objet plan perpendiculaire à l'axe optique ;
 - caractéristiques de l'image intermédiaire et de l'image définitive par construction et/ou par application des formules de conjugaison ;

- diamètre apparent ;
- grossissement standard ;
- cercle oculaire.

Compétences et savoir-faire exigibles

- Savoir que dans une lunette astronomique, l'image intermédiaire donnée par l'objectif constitue un objet pour l'oculaire.
- Construire, pour la lunette astronomique étudiée, l'image intermédiaire et l'image définitive d'un objet plan perpendiculaire à l'axe optique.
- Déterminer, à partir d'une construction à l'échelle, les caractéristiques de l'image définitive donnée par un instrument d'optique.
- Construire la marche d'un faisceau lumineux à travers un instrument d'optique.
- Pour les lentilles intervenant dans les instruments d'optique étudiés, utiliser et exploiter les relations de conjugaison.
- Savoir définir et calculer le diamètre apparent.
- La définition du grossissement étant donnée, savoir l'utiliser et exploiter son expression.
- Connaître la définition du cercle oculaire, son intérêt pratique et savoir le construire.

Savoir-faire expérimentaux

Réaliser et exploiter un montage permettant d'illustrer le fonctionnement de la lunette astronomique :

- choisir les lentilles adaptées,
- régler le montage,
- effectuer les mesures des grandeurs permettant de valider le modèle proposé.

Matériel

- Un banc optique.
- Une lentille convergente de vergence $C_1 = 5 \delta$.
- Une lentille convergente de vergence $C_2 = 20 \delta$.
- Un écran transparent gradué.

Expérimenter

1. Modélisation d'une lunette astronomique afocale

Réponses aux questions

1. La taille de l'image dépend de la taille de l'objet choisi.

2. L'image se forme dans le plan focal image de l'objectif. On obtient donc :

$$\overline{O_1 A_1} = \overline{O_1 F_1'} = 0,2 \text{ m.}$$

Le résultat est prévisible car plus l'objet est éloigné de la lentille, plus l'image est proche du plan focal image.

3. L'oculaire doit être placé à une distance de l'image intermédiaire, égale à sa distance focale soit 5 cm.

$$\overline{O_2 A_1} = -5 \text{ cm.}$$

4. $d = 25 \text{ cm.}$

5. L'image $A' B'$ est renversée par rapport à l'objet AB .

6. On obtient une valeur mesurée proche de 5 cm. Donc $\overline{O_2 O'} = +5 \text{ cm.}$

7. On obtient 0,2 fois le diamètre de la lentille objectif.

8. Le cercle oculaire est l'image de l'objectif formée par l'oculaire.

Le fait de placer la mine d'un crayon sur le bord de l'objectif permet de comprendre que le pourtour du cercle oculaire correspond à l'image de la monture de l'objectif.

2. Schématisation d'une lunette astronomique afocale

Réponses aux questions

1. $f_1' = 0,20 \text{ m}$ et $f_2' = 0,05 \text{ m.}$

$$2. \frac{1}{\overline{O_1 A}} + \frac{1}{\overline{O_1 A_1}} = \frac{1}{\overline{O_1 F_1'}}$$

$$\frac{1}{\overline{O_1 A_1}} = \frac{1}{\overline{O_1 F_1'}} + \frac{1}{\overline{O_1 A}}$$

$$\frac{1}{\overline{O_1 A_1}} = \frac{1}{0,2} + \frac{1}{-\infty}$$

$$\overline{O_1 A_1} = 0,2 \text{ m.}$$

$$3. \theta = \frac{2,5}{25} = 0,1 \text{ rad.}$$

$$A_1 B_1 = \overline{O_1 A_1} \cdot \theta = 0,2 \times 0,1 = 0,02 \text{ m.}$$

4. Le foyer objet F_2 est confondu avec A_1 .

$$\overline{O_2 A_1} = -5 \text{ cm.}$$

$$-\frac{1}{\overline{O_2 A_1}} + \frac{1}{\overline{O_2 A'}} = \frac{1}{\overline{O_2 F_2'}}$$

$$\frac{1}{\overline{O_2 A'}} = \frac{1}{\overline{O_2 F_2'}} + \frac{1}{\overline{O_2 A_1}}$$

$$5. \frac{1}{\overline{O_2 A'}} = \frac{1}{0,05} - \frac{1}{0,05} ; \frac{1}{\overline{O_2 A'}} \rightarrow -\infty.$$

$$6. \theta' = \frac{A_1 B_1}{\overline{O_2 F_2}} = \frac{0,02}{0,05} = 0,4 \text{ rad.}$$

$$7. G = \frac{\theta'}{\theta} = \frac{0,4}{0,1} = 4.$$

$$\frac{f_1'}{f_2'} = \frac{0,2}{0,05} = 4.$$

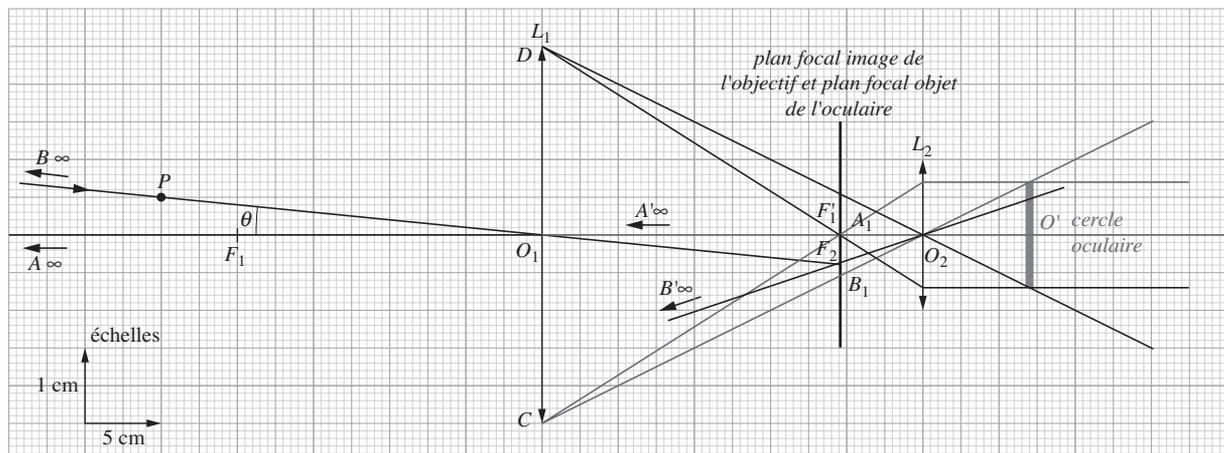
$$-\frac{1}{\overline{O_2 O_1}} + \frac{1}{\overline{O_2 C}} = \frac{1}{\overline{O_2 F_2'}}$$

$$8. \frac{1}{\overline{O_2 C}} = \frac{1}{\overline{O_2 F_2'}} + \frac{1}{\overline{O_2 O_1}} = \frac{1}{0,05} - \frac{1}{0,25}$$

$$\overline{O_2 C} = 0,0625 \text{ m} = 6,25 \text{ cm.}$$

$$|\gamma| = \frac{\text{diamètre de l'image}}{\text{diamètre de l'objet}} = \frac{\overline{O_2 C}}{\overline{O_2 O_1}} = 0,25$$

$$\begin{aligned} \text{diamètre de l'image} &= 0,25 \cdot \text{diamètre de l'objet} \\ &= 0,25 \times 5 = 1,25 \text{ cm.} \end{aligned}$$



S'autoévaluer

1. Distances focales possibles : 3 et 4.

La distance focale de l'objectif d'une lunette astronomique est plus grande que la distance focale de l'oculaire. La vergence étant l'inverse de la distance focale, il faut déterminer la distance focale de l'objectif.

$$f' = \frac{1}{2} = 0,50 \text{ m. Les lentilles de 20 cm et de 1 cm de distances focales conviennent.}$$

2. Les propositions exactes sont 1, 2 et 3.

Le plan matérialisé par les traits en pointillés est perpendiculaire à l'axe optique des lentilles objectif et oculaire. Il contient le foyer image F'_1 de la lentille L_1 . C'est donc le plan focal image de la lentille L_1 .

La proposition 1 est exacte.

Ce plan contient également le foyer F_2 de la lentille L_2 . C'est donc le plan focal objet de la lentille L_2 .

La proposition 2 est exacte.

L'image par une lentille, d'un objet situé à l'infini, se situe dans le plan focal image de la lentille.

La proposition 3 est exacte.

L'image définitive donnée par la lentille L_2 se situe à l'infini, donc la proposition 4 est fautive.

3. La distance est 3 et 4.

La lunette étant afocale, la distance séparant les deux centres optiques est égale à la somme des distances focales.

La distance focale d'une lentille est l'inverse de sa vergence.

$$f'_1 = \frac{1}{2} = 0,50 \text{ m} \quad \text{et} \quad f'_2 = \frac{1}{8} = 0,125 \text{ m.}$$

La distance séparant les deux centres optiques est donc :

$$0,50 + 0,125 = 0,625 \text{ m} = 62,5 \text{ cm.}$$

4. Valeur du grossissement : 2.

Le grossissement d'une lunette afocale est donné par la relation $G = \frac{f'_1}{f'_2}$.

De plus, dans une lunette afocale, les foyers image de l'objectif et objet de l'oculaire sont confondus. La relation entre les distances focales est $f'_1 = 5 \times f'_2$

$$G = \frac{f'_1}{f'_2} = \frac{5 f'_2}{f'_2} = 5.$$

5. La position est 3.

Le cercle oculaire est l'image de la monture de l'objectif donnée par l'oculaire.

La formule de conjugaison permet d'écrire $\frac{1}{O_2 O_1} + \frac{1}{O_2 C} = \frac{1}{O_2 F'_2}$ soit :

$$\overline{O_2 C} = \frac{\overline{O_2 O_1} \cdot \overline{O_2 F'_2}}{\overline{O_2 O_1} + \overline{O_2 F'_2}} = \frac{-100 \times 20}{-100 + 20} = 25 \text{ cm.}$$

6. Diamètre du cercle oculaire : 3.

$|\gamma| = \frac{\text{diamètre image}}{\text{diamètre objet}} = \frac{O_2 C}{O_2 O_1}$ donc :

$$\text{diamètre image} = \text{diamètre objet} \cdot \frac{O_2 C}{O_2 O_1} = 8 \times \frac{25}{100} = 2 \text{ cm.}$$

Utiliser les acquis

7. 1. L'objectif est la lentille de plus grande distance focale, donc de plus petite vergence.

L'objectif est donc la lentille de vergence C_2 dont la distance focale $f'_2 = \frac{1}{2} = 0,50$ m.

L'oculaire est la lentille de vergence C_1 dont la distance focale $f'_1 = \frac{1}{20} = 0,05$ m.

2. La distance séparant les centres optiques est égale à la somme des distances focales de l'objectif et de l'oculaire, soit $0,50 + 0,05 = 0,55$ m.

8. 1. $f'_1 + f'_2 = 1,30$.

2. $G = \frac{f'_1}{f'_2} = 25$, donc $f'_1 = 25 f'_2$.

3. $25 f'_2 + f'_2 = 1,30$.

$$26 f'_2 = 1,30, \text{ donc } f'_2 = \frac{1,30}{26} = 0,05 \text{ m.}$$

$$f'_1 = 1,30 - 0,05 = 1,25 \text{ m.}$$

9. 1. $3 \times 10^{-4} \times \frac{180}{\pi} \approx 0,017^\circ$

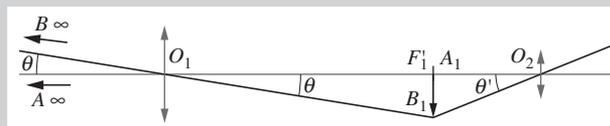
$$0,017 \times 60 \approx 1' \approx 60''$$

2. $34''$ étant inférieur au pouvoir séparateur de l'œil, il est impossible d'observer séparément ces étoiles à l'œil nu.

3. $G = \frac{\theta'}{\theta} = \frac{60}{34} \approx 1,8$.

10. 1. $\theta = \frac{\text{diamètre}}{\text{Distance}} = \frac{3\,500}{364\,400} = 9,6 \times 10^{-3}$ rad.

2.



$$\theta = \frac{A_1 B_1}{O_1 F'_1}, \text{ donc } O_1 F'_1 = \frac{A_1 B_1}{\theta} = \frac{3,0}{9,6 \times 10^{-3}} = 312,5 \text{ mm, soit une vergence de } \frac{1}{0,3125} = 3,2 \text{ d.}$$

3. Si l'image finale est située à l'infini, alors la lunette est afocale et la distance entre les centres optiques est égale à la somme des distances focales :

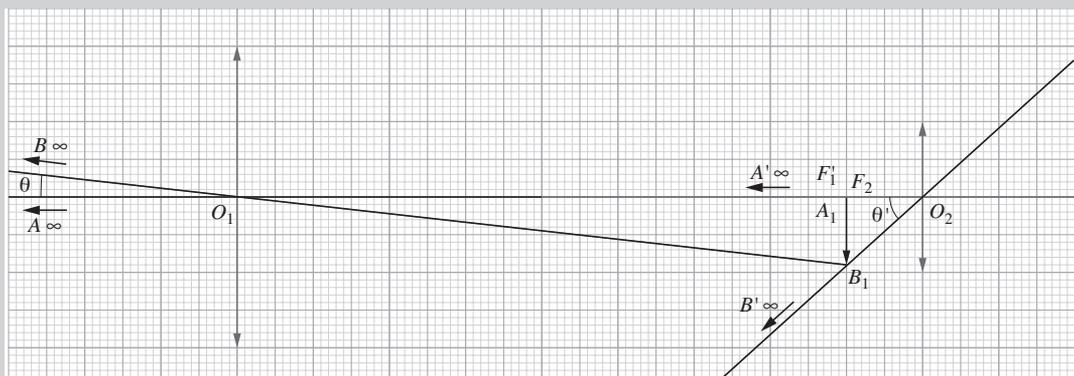
$$O_1 O_2 = f'_1 + f'_2 = 0,3125 + \frac{1}{20} = 0,3625 \text{ m.}$$

4. $\theta' = \frac{A_1 B_1}{O_2 F_2} = \frac{3}{50} = 0,06$ rad.

5. $G = \frac{\theta'}{\theta} = \frac{0,06}{(9,6 \times 10^{-3})} \approx 6,25$.

11. 1. On calcule les distances focales $f'_1 = \frac{1}{C_1} = \frac{1}{1,25} = 0,80$ m et $f'_2 = \frac{1}{C_2} = \frac{1}{10} = 0,10$ m.

2. a. et b.



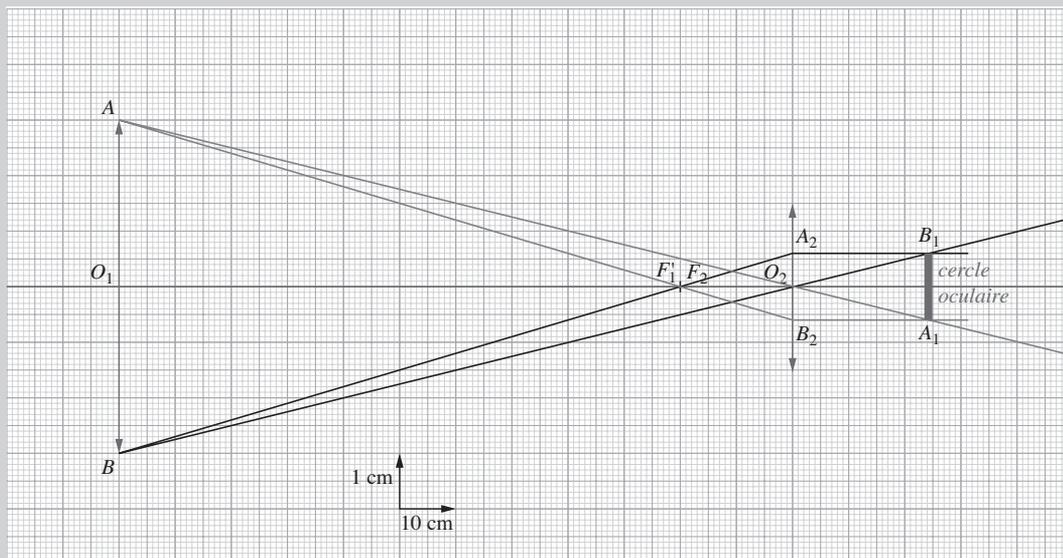
$$3. G = \frac{\theta'}{\theta}.$$

Les angles θ et θ' sont petits, on peut donc confondre leurs valeurs avec celles de leurs tangentes.

$$\theta = \frac{A_1 B_1}{O_1 F_1'} \quad \text{et} \quad \theta' = \frac{A_1 B_1}{O_2 F_2'}, \quad \text{donc} \quad G = \frac{\frac{A_1 B_1}{O_2 F_2'}}{\frac{A_1 B_1}{O_1 F_1'}} = \frac{f_1'}{f_2'}.$$

12. 1. $f_1' = 100 \text{ cm}$ et $f_2' = 20 \text{ cm}$.

2. Schéma obtenu à la fin de l'activité.



3. On nomme A_2 le point d'intersection du segment AF_2 et la lentille oculaire, et B_2 le point d'intersection du segment BF_2 et la lentille oculaire.

Le théorème de THALÈS permet d'écrire $\frac{AB}{A_2 B_2} = \frac{O_1 F_1'}{O_2 F_2'}$.

Or $\frac{O_1 F_1'}{O_2 F_2'} = \frac{f_1'}{f_2'}$ donc $\frac{AB}{A_2 B_2} = \frac{f_1'}{f_2'}$ et de plus $A_2 B_2 = A_1 B_1$.

$$\frac{AB}{A_1 B_1} = \frac{f_1'}{f_2'}.$$

$$4. G = \frac{f_1'}{f_2'} = \frac{AB}{A_1 B_1}.$$

13. 1. a. La distance focale de l'objectif est de 900 mm.

b. Un oculaire a une distance focale de 8 mm, le deuxième une distance focale de 20 mm.

2. Le grossissement d'une lunette afocale est donné par :

$$G = \frac{\text{distance focale objectif}}{\text{distance focale oculaire}}.$$

Dans le cas de l'oculaire de 8 mm : $G = 112,5$. Dans le cas de l'oculaire de 20 mm : $G = 45$.

La notice prévoit des grossissements de 112 et 45. Les résultats sont bien en accord avec la notice.

3. Le cercle oculaire est l'image de la monture de l'objectif donnée par l'oculaire. On calcule la position C du cercle oculaire.

On appelle O_1 , le centre optique de l'objectif et O_2 celui de l'oculaire.

$$-\frac{1}{O_2 O_1} + \frac{1}{O_2 C} = \frac{1}{O_2 F_2'}.$$

Pour l'oculaire de 8 mm de distance focale :

$$\overline{O_2 C} = \frac{\overline{O_2 O_1} \cdot \overline{O_2 F_2'}}{\overline{O_2 O_1} + \overline{O_2 F_2'}} = \frac{-908 \times 8}{-908 + 8} = 8,07 \text{ mm}.$$

On calcule le diamètre à l'aide du grandissement.

$$|\gamma| = \frac{\text{diamètre image}}{\text{diamètre objet}} = \frac{O_2 C}{O_2 O_1}$$

$$\text{diamètre image} = \text{diamètre objet} \times \frac{O_2 C}{O_2 O_1} = 60 \times \frac{8,07}{908} = 0,5 \text{ mm.}$$

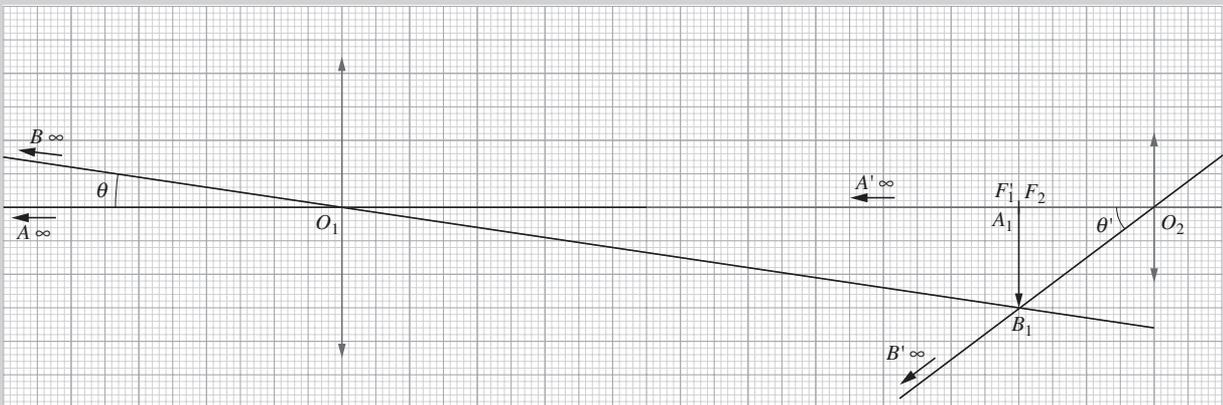
Même démarche pour l'oculaire de 20 mm de distance focale :

$$\overline{O_2 C} = \frac{\overline{O_2 O_1} \times \overline{O_2 F'_2}}{\overline{O_2 O_1} + \overline{O_2 F'_2}} = \frac{-920 \times 20}{-920 + 20} = 20,4 \text{ mm.}$$

$$|\gamma| = \frac{\text{diamètre image}}{\text{diamètre objet}} = \frac{O_2 C}{O_2 O_1}$$

$$\text{diamètre image} = \text{diamètre objet} \times \frac{O_2 C}{O_2 O_1} = 60 \times \frac{20,4}{920} = 1,3 \text{ mm.}$$

14. 1, 2 et 3 : Voir le schéma ci-dessous.



4. Relation de conjugaison $-\frac{1}{O_1 A} + \frac{1}{O_1 A_1} = \frac{1}{O_1 F'_1}$.

$\overline{O_1 A} \rightarrow \infty$ donc $\frac{1}{O_1 A} \rightarrow 0$. La relation de conjugaison devient $\frac{1}{O_1 A_1} = \frac{1}{O_1 F'_1}$, donc $\overline{O_1 A_1} = \overline{O_1 F'_1}$.

Le point A_1 est pratiquement confondu avec F'_1 , ce qui est en accord avec le schéma.

Remarque : En réalité $O_1 A_1$ est très légèrement supérieur à $O_1 F'_1$.

5. Relation de conjugaison $-\frac{1}{O_2 A_1} + \frac{1}{O_2 A'} = \frac{1}{O_2 F'_2}$.

$$\overline{O_2 A_1} = -\overline{O_2 F'_2}$$

En réalité $O_2 A_1$ est très légèrement inférieur à $O_2 F'_2$ et donc à $O_2 F'_2$, donc :

$$\frac{1}{O_2 A'} = \frac{1}{O_2 F'_2} + \frac{1}{O_2 A_1} \rightarrow O^-.$$

$$\overline{O_2 A'} \rightarrow -\infty$$

6. $G = \frac{\theta'}{\theta}$ avec θ' angle sous lequel l'image est vue à travers la lunette et θ angle sous lequel l'objet est vu à l'œil nu.

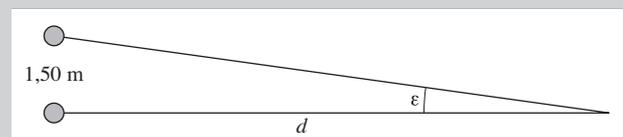
7. $G = \frac{f'_1}{f'_2} = \frac{20}{4} = 5$.

8. Les phares ne sont plus vus séparément dès qu'ils sont vus sous un angle inférieur à ε .

Un schéma permet de comprendre la situation.

$$\varepsilon = \frac{1,50}{d};$$

$$d = \frac{1,50}{(3 \times 10^{-4})} = 5\,000 \text{ m.}$$



Les phares ne sont plus vus séparément au-delà de 5 000 m.

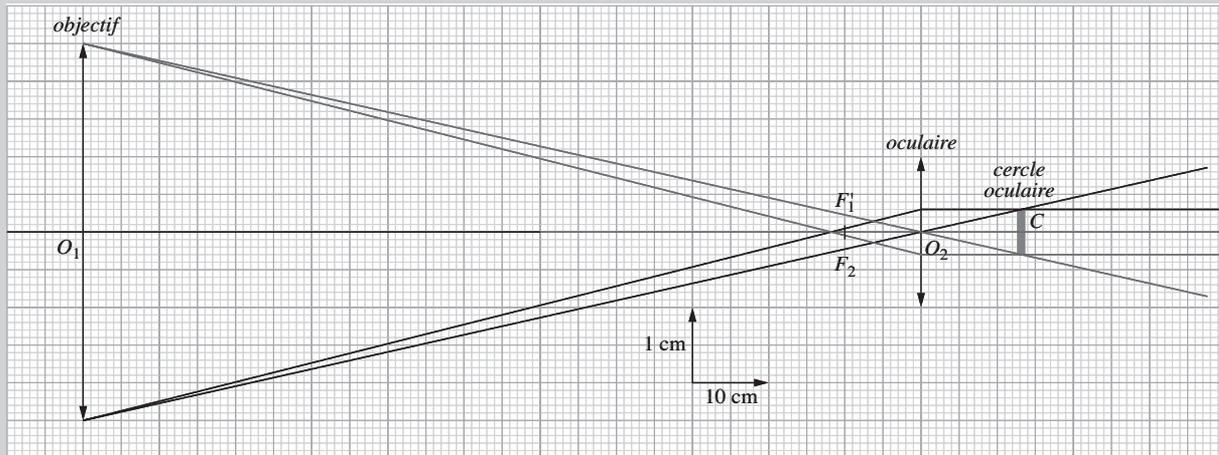
9. Si l'angle θ' est égal à ε , alors $\theta = \frac{\theta'}{G} = \frac{(3 \times 10^{-4})}{5} = 6 \times 10^{-5}$ rad.

Dans ce cas $\theta = \frac{1,50}{d}$ et $d = \frac{1,50}{6 \times 10^{-5}} = 25\,000$ m.

Les phares sont vus séparément à travers la lunette jusqu'à une distance de 25 000 m.

15. 1. La vergence de l'objectif est 1δ , donc sa distance focale est 1 m. La distance focale de l'oculaire est :

$$f'_2 = \frac{1}{10} = 0,10 \text{ m.}$$



2. Le cercle oculaire est l'image de la monture de l'objectif donnée par l'oculaire.

3. a. Voir le schéma ci-dessus.

b. On utilise la formule de conjugaison. Soit O_1 , le centre optique de l'objectif et C son image par l'oculaire :

$$\frac{1}{\overline{O_2 O_1}} + \frac{1}{\overline{O_2 C}} = \frac{1}{\overline{O_2 F'_2}}$$

$$\overline{O_2 C} = \frac{\overline{O_2 O_1} \cdot \overline{O_2 F'_2}}{\overline{O_2 O_1} + \overline{O_2 F'_2}} = \frac{-110 \times 10}{-110 + 10} = 11 \text{ cm.}$$

c. Aux imprécisions de tracés près, les deux valeurs sont égales.

4. On calcule le diamètre à l'aide du grandissement.

$$|\gamma| = \frac{\text{diamètre image}}{\text{diamètre objet}} = \frac{\overline{O_2 C}}{\overline{O_2 O_1}}$$

$$\text{diamètre image} = \text{diamètre objet} \times \frac{\overline{O_2 C}}{\overline{O_2 O_1}} = 50 \times \frac{11}{110} = 5 \text{ mm.}$$

5. Le diamètre de la pupille est supérieur au diamètre du cercle oculaire, donc toute la lumière sortant de la lunette entrera dans l'œil par la pupille.

16. 1. Le grossissement d'une lunette afocale est donné par la relation :

$$G = \frac{\text{distance focale objectif}}{\text{distance focale oculaire}} = 5.$$

Il faut un rapport égal à 5 entre les distances focales de l'objectif et de l'oculaire. Ce rapport sera donc de $\frac{1}{5}$ entre les vergences. On choisira donc la lentille de 2δ comme objectif et celle de 10δ comme oculaire.

2. La lunette étant afocale, la distance entre les centres optiques est égale à la somme des distances focales soit $\frac{1}{2} + \frac{1}{10} = 0,60$ m. Le banc mesurant 1,0 m, l'élève pourra donc réaliser le montage.

3. On calcule l'angle sous lequel est vue une hauteur de 0,5 cm à une distance de 20 m.

$$\theta = \frac{0,5}{2\,000} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ rad.}$$

Cet angle est inférieur au pouvoir de résolution de l'œil, donc il est impossible de voir séparément deux graduations séparées de 0,5 cm.

4. On utilise la formule de conjugaison $\frac{1}{O_1A} + \frac{1}{O_1A_1} = \frac{1}{O_1F'_1}$ avec O_1 centre optique de l'objectif, F'_1 foyer image de l'objectif et A_1 image du point A .

$$\overline{O_1A_1} = \frac{\overline{O_1A_1} \cdot \overline{O_1F'_1}}{\overline{O_1A} + \overline{O_1F'_1}} = \frac{-20 \times 0,5}{-20 + 0,5} = 0,51 \text{ m.}$$

L'image est pratiquement dans le plan focal image. On peut donc considérer que l'objet est à l'infini.

5. L'image finale est située à l'infini car A_1B_1 est situé dans le plan focal objet de la lentille oculaire.

6. $\theta' = \frac{A_1B_1}{O_2F'_2}$. On calcule la dimension de l'image A_1B_1 .

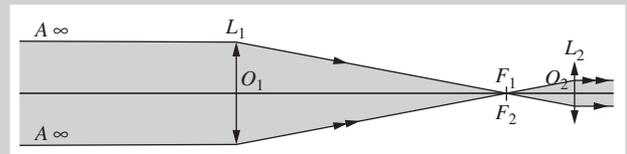
$$\gamma = \frac{A_1B_1}{AB} = \frac{O_1A_1}{O_1A} \quad A_1B_1 = AB \cdot \frac{O_1A_1}{O_1A} = 0,5 \times \frac{0,51}{20} = 0,013 \text{ cm.}$$

7. $\theta' = \frac{A_1B_1}{O_2F'_2} = \frac{0,013}{10} = 1,3 \times 10^{-3} \text{ rad.}$

L'angle sous lequel sont vues les graduations est supérieur à $3 \times 10^{-4} \text{ rad}$, donc il est possible de voir séparément les deux graduations.

17. 1 et 2 : Voir le schéma ci-contre.

Le point-objet est à l'infini sur l'axe optique, donc son image sera sur l'axe optique et dans le plan focal image de la lentille objectif.



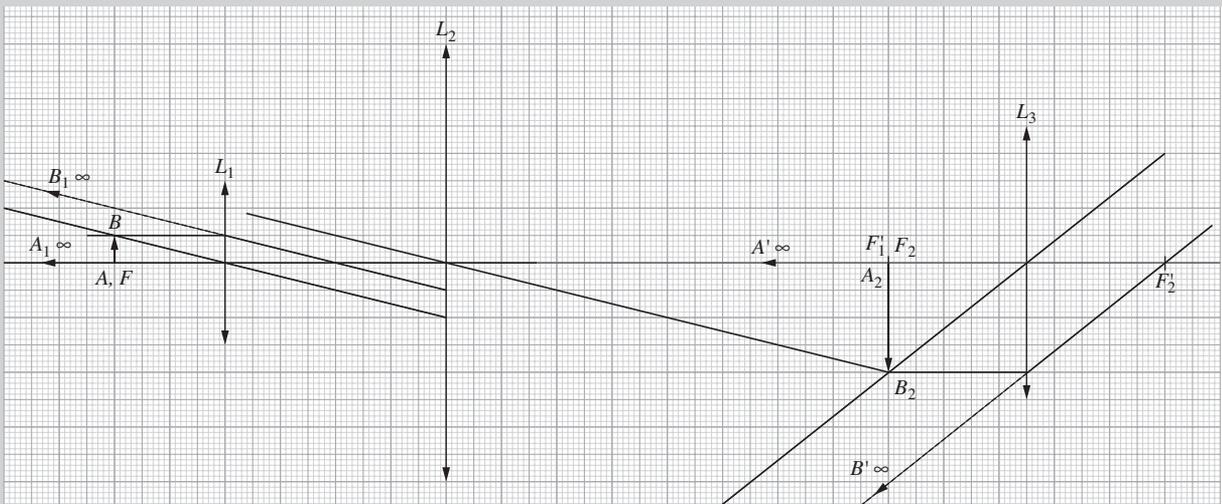
18. 1. a. L'objet doit être situé dans le plan focal objet de la lentille.

b. Voir le schéma ci-dessous.

2. a. Voir le schéma ci-dessous.

b. L'objet A_1B_1 est à l'infini, donc son image A_2B_2 est dans le plan focal image de l'objectif.

Voir le schéma ci-dessous.



19. 1. a. L'image définitive $A'B'$ donnée par la lunette doit se trouver à l'infini. L'image intermédiaire A_1B_1 qui joue le rôle d'objet pour la lentille L_2 doit donc se trouver au foyer objet F_2 de cette lentille.

c. La distance D entre l'objectif et l'oculaire est :

$$D = \overline{O_1A_1} + \overline{A_1O_2} = \overline{O_1A_1} + f'_2.$$

Il faut calculer $\overline{O_1A_1}$, c'est-à-dire déterminer la position de l'image d'un objet situé à 30 cm de la lentille L_1 .

On applique la formule de DESCARTES pour la lentille L_1 :

$$-\frac{1}{O_1A} + \frac{1}{O_1A_1} = \frac{1}{O_1F'_1} \quad \text{et} \quad \frac{1}{O_1A_1} = \frac{1}{O_1A} + \frac{1}{f'_1}.$$

$$\text{Numériquement} \quad \frac{1}{O_1A_1} = \frac{1}{-30} + \frac{1}{10}.$$

$$\overline{O_1A_1} = 15,0 \text{ cm.}$$

D'où $D = 15,0 + 1,0 = 16,0 \text{ cm.}$

2. a. $\overline{O_2A'} = \overline{O_2F'_2} + \overline{F'_2A'} = 1 - 25 = -24 \text{ cm.}$

On applique la formule de DESCARTES pour la lentille L_2 :

$$-\frac{1}{\overline{O_2A_1}} + \frac{1}{\overline{O_2A'}} = \frac{1}{\overline{O_2F'_2}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\overline{O_2A_1}} = \frac{1}{\overline{O_2A'}} - \frac{1}{f'_2}.$$

Numériquement $\frac{1}{\overline{O_2A_1}} = \frac{1}{-24} - \frac{1}{1} = -1,042.$

$$\overline{O_2A_1} = -0,96 \text{ cm.}$$

b. Calcul de la position $\overline{O_1A_1}$:

$$\overline{O_1A_1} = \overline{O_1O_2} + \overline{O_2A_1} = 16 - 0,96 = 15,04 \text{ cm.}$$

c. Nouvelle position $\overline{O_1A}$ de l'objet. On applique la formule de DESCARTES :

$$-\frac{1}{\overline{O_1A}} + \frac{1}{\overline{O_1A_1}} = \frac{1}{\overline{O_1F'_1}} \quad \text{et} \quad \frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{\overline{O_1A_1}} - \frac{1}{f'_1}.$$

Numériquement $\frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{15,04} - \frac{1}{10} = -0,033.$

$$\overline{O_1A} = -29,84 \text{ cm.}$$

d. Pour calculer la distance d , il faut rapprocher l'objet A de $30 - 29,84 = 0,16 \text{ cm.}$

Cette lunette permet ainsi de réaliser la visée d'un objet AB à 1,6 mm, donc pratiquement à 2 mm près.

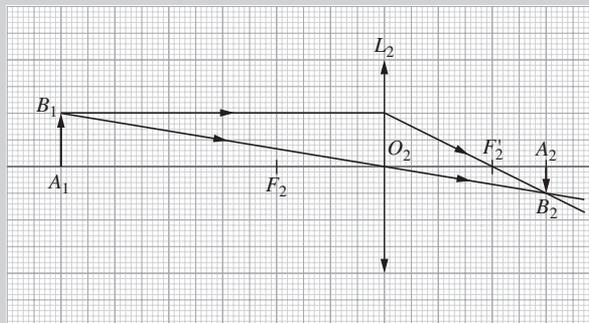
3. On étudie une lunette de visée. Lorsqu'on utilise un banc d'optique, le problème de devoir déterminer expérimentalement la position d'une image se pose très souvent.

Une première méthode consiste à utiliser un écran pour recueillir cette image et à repérer la position de l'écran sur le banc d'optique. Mais cette méthode présente l'inconvénient de l'imprécision, car il n'est guère possible de faire un tel repérage à moins de 5 mm près étant donnée la difficulté d'apprécier la netteté de l'image.

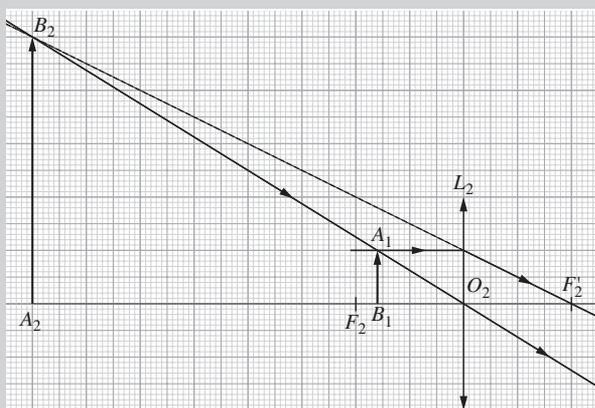
Une méthode beaucoup plus précise consiste à utiliser une lunette de visée et à observer à travers la lunette l'image étudiée qui joue alors le rôle d'objet. On voit que la lunette précédente a permis de repérer la position de l'objet AB à 1,6 mm près, ce qui est beaucoup plus précis.

20. A. 1. $C_2 = \frac{1}{f'_2} = \frac{1}{0,10} = 10 \delta.$

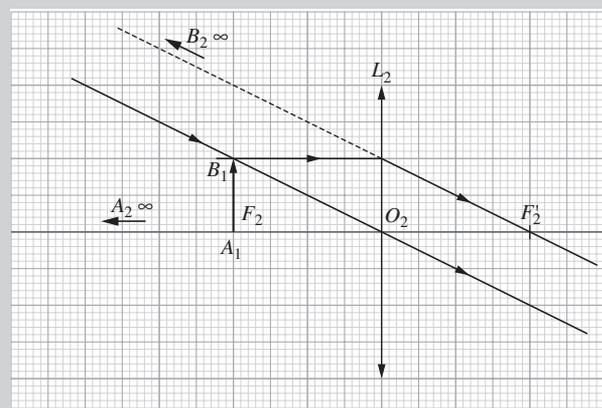
2. a.



Doc. 1



Doc. 2



Doc. 3

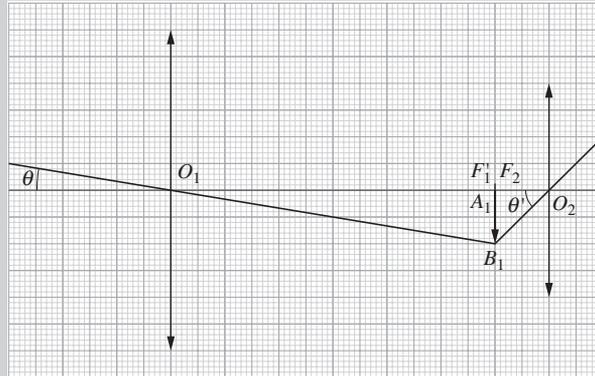
b. On utilise la formule de conjugaison $-\frac{1}{O_2A_1} + \frac{1}{O_2A_2} = \frac{1}{O_2F'_2}$

$$\overline{O_2A_2} = \frac{\overline{O_2A_1} \cdot \overline{O_2F'_2}}{\overline{O_2A_1} + \overline{O_2F'_2}} = \frac{-30 \times 10}{-30 + 10} = 15 \text{ cm.}$$

B. 1. A_1B_1 joue le rôle d'objet pour la lentille L_2 .

2. L_1 est l'objectif, L_2 est l'oculaire.

3.



4. L'objet AB est situé à l'infini à gauche de la lentille objectif. L'image définitive $A'B'$ se trouve à l'infini à gauche de l'oculaire.

5. a. Le diamètre apparent de l'objet est l'angle sous lequel l'objet est vu à l'œil nu.

Le diamètre apparent de l'image est l'angle sous lequel l'image est vue à travers la lunette.

b. Voir le schéma.

c. $G = \frac{f'_1}{f'_2} = \frac{60}{10} = 6.$

d. Augmenter la distance focale de l'objectif ou diminuer celle de l'oculaire permet d'augmenter le grossissement de la lunette.

Site Internet

Optique géométrique – Wikipédia : encyclopédie en ligne.

Le microscope

Programme

Ce chapitre correspond à la seconde partie de l'extrait suivant du programme :

A : Produire des images, observer (5 séances de 2 heures).

Activités

- Observation et rôle des constituants du microscope.
- Construction graphique d'images en relation avec les manipulations réalisées sur le banc d'optique.
- Construction de la marche d'un faisceau à travers le microscope.
- Utilisation de logiciels de construction et/ou de simulation illustrant les instruments d'optique.

Contenus

2. Quelques instruments d'optique

2.1 Le microscope

- Description sommaire et rôle de chaque constituant : condenseur (miroir sphérique), objectif, oculaire.
- Modélisation par un système de deux lentilles minces :
 - construction graphique de l'image intermédiaire et de l'image définitive d'un objet plan perpendiculaire à l'axe optique ;
 - caractéristiques de l'image intermédiaire et de l'image définitive par construction et/ou par application des formules de conjugaison ;
 - diamètre apparent ;
 - grossissement standard ;
 - cercle oculaire.

Compétences et savoir-faire exigibles

- Savoir que dans un microscope, l'image intermédiaire donnée par l'objectif constitue un objet pour l'oculaire.

- Construire, pour le microscope étudié, l'image intermédiaire et l'image définitive d'un objet plan perpendiculaire à l'axe optique.

- Déterminer à partir d'une construction à l'échelle, les caractéristiques de l'image définitive donnée par un instrument d'optique.

- Construire la marche d'un faisceau lumineux à travers un instrument d'optique.

- Pour les lentilles intervenant dans les instruments d'optique étudiés, utiliser et exploiter les relations de conjugaison.

- Savoir définir et calculer le diamètre apparent.

- La définition du grossissement étant donnée, savoir l'utiliser et exploiter son expression.

- Connaître la définition du cercle oculaire, son intérêt pratique et savoir le construire.

Savoir-faire expérimentaux

Réaliser et exploiter un montage permettant d'illustrer le fonctionnement du microscope :

- choisir les lentilles adaptées,
- régler le montage,
- effectuer les mesures des grandeurs permettant de valider le modèle proposé.

Matériel

1. Modélisation d'un microscope

- Un banc d'optique avec lanterne.
- Un objet de petite taille (texte photocopié sur transparent).
- Des lentilles de 5 et 20 δ sur support.
- Un système de fixation pour rendre solidaires les deux lentilles (par exemple tige + 2 noix) l'une de l'autre.
- Un écran.

2. Schématisation d'un microscope

- Une feuille de papier millimétré.
- Une calculatrice.

Expérimenter

L'approche choisie est en deux étapes.

La première étape est expérimentale. L'élève modélise un microscope sur un banc d'optique et en détermine certaines caractéristiques en observant un objet de petites dimensions.

La seconde étape est la construction du schéma du microscope étudié dans la partie expérimentale précédente. Il s'agit de vérifier que la construction graphique permet de retrouver les résultats expérimentaux.

1. Modélisation d'un microscope

Réponses aux questions

1. La distance entre l'objet AB et l'objectif est $\overline{O_1A} \approx -7 \text{ cm}$.
2. L'image définitive est renversée par rapport à l'objet, son diamètre apparent est plus grand que celui de l'objet.
3. L'image intermédiaire A_1B_1 doit être située dans le plan focal objet de l'oculaire.
4. $\overline{O_2A_1} = -f'_2 = -20 \text{ cm}$
et $\overline{O_1A_1} = \overline{O_1O_2} - \overline{O_2A_1} = 17,5 \text{ cm}$.
5. L'observation réalisée avec l'écran permet de confirmer ces valeurs. Des écarts sont possibles si l'image définitive n'est pas à l'infini.
6. $\overline{O_2O'} \approx 43 \text{ cm}$.
7. Le cercle oculaire est l'image de la monture de l'objectif donnée par l'oculaire.
8. Le diamètre $C'D'$ du cercle oculaire dépend du diamètre CD de la monture de l'objectif. Par exemple, avec un objectif de 40 mm de diamètre monté sur le banc d'optique, $C'D' \approx 46 \text{ mm}$.

2. Schématisation d'un microscope

Réponses aux questions

1. L'image intermédiaire A_1B_1 doit être située dans le plan focal objet de l'oculaire.

2. La relation de conjugaison appliquée à l'oculaire donne :

$$\frac{1}{\overline{O_2A'}} - \frac{1}{\overline{O_2A_1}} = \frac{1}{f'_2}$$

L'image finale est à l'infini, donc :

$$\frac{1}{\overline{O_2A'}} = 0$$

Alors $\overline{O_2A_1} = -f'_2$.

3. Voir le schéma ci-dessous.

L'objet est situé à 7 cm de l'objectif.

On a $\overline{O_1A_1} = \overline{O_1O_2} - \overline{O_2A_1} = 17,5 \text{ cm}$.

Alors $\frac{1}{\overline{O_1A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{f'_1}$ conduit à :

$$\overline{O_1A} = -7,0 \text{ cm}$$

4. Le grandissement de l'objectif est :

$$\gamma_1 = \frac{\overline{O_1A_1}}{\overline{O_1A}} = -2,5$$

5. L'angle θ' étant petit, on a :

$$\theta' = \frac{A_1B_1}{f'_2} = 0,1 \text{ rad}$$

6. De même $\theta = \frac{AB}{d_m}$

et $AB = \frac{A_1B_1}{|\gamma_1|} = 0,8 \text{ cm} = 0,008 \text{ m}$.

Alors $\theta = \frac{0,008}{0,25} = 0,032 \text{ rad}$.

7. $G = 3,1$.

8. Le cercle oculaire est situé à 43 cm de l'oculaire.

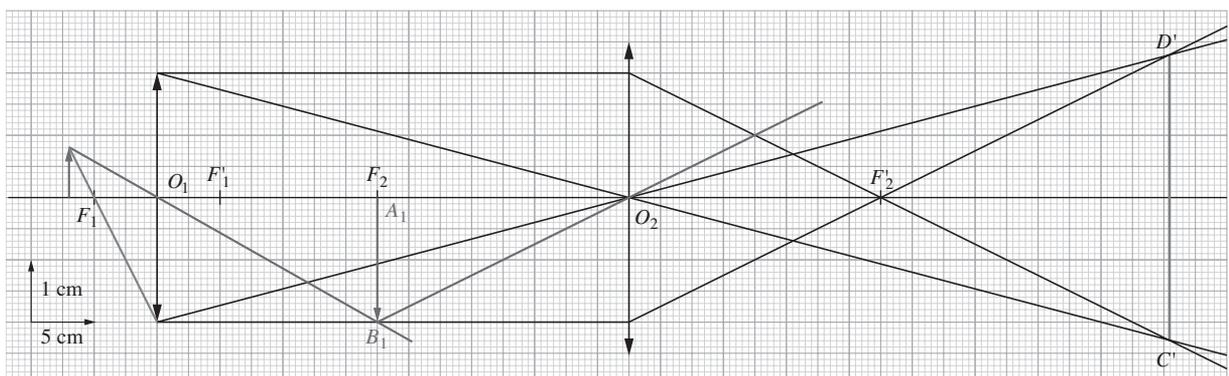
On a $\overline{O_2O_1} = -37,5 \text{ cm}$.

Alors $\frac{1}{\overline{O_2O'}} - \frac{1}{\overline{O_2O_1}} = \frac{1}{f'_2}$ conduit à :

$$\overline{O_2O'} = 42,9 \text{ cm}$$

9. Les résultats obtenus graphiquement et par l'application de la relation de conjugaison sont les mêmes que ceux obtenus expérimentalement.

Schéma obtenu à la fin de l'activité



S'autoévaluer

1. 1. a. 2. a. 3. b. 4. a.

2. 1. a. 2. b. 3. b. 4. c.

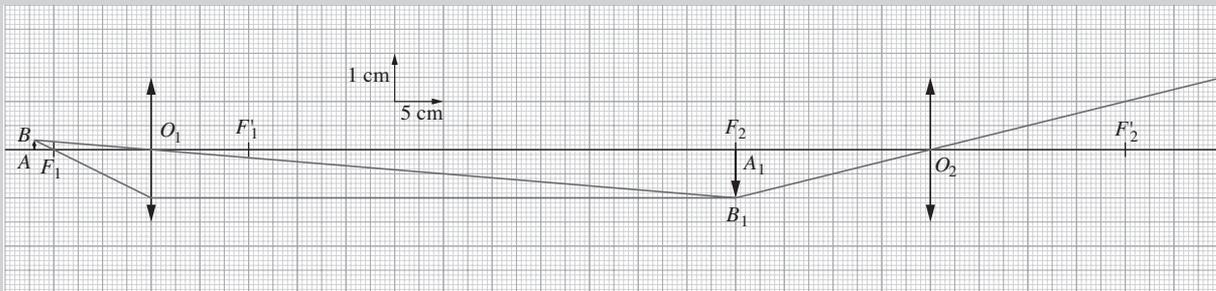
3. 1. a. Les deux systèmes convergents d'un microscope sont l'objectif et l'oculaire.

b. Le terme « objectif » fait référence à l'objet observé, le terme « oculaire » fait référence à l'œil de l'observateur. L'objet observé est placé devant l'objectif du microscope, l'œil de l'observateur est placé derrière l'oculaire.

2. La distance entre les foyers F'_1 et F_2 d'un microscope est l'intervalle optique.

3. Le cercle oculaire est le cercle le plus étroit par lequel passe toute la lumière sortant du microscope. C'est aussi l'image de la monture de l'objectif donnée par l'oculaire.

4. 1. et 3.



2. L'image intermédiaire doit être située dans le plan focal objet de l'oculaire. Le point A_1 est donc confondu avec F_2 .

3. Sur le schéma ci-dessus on mesure $\overline{O_1A_1} = -12$ cm. La taille de l'objet est $AB = 2$ mm.

5. 1. $\frac{1}{\overline{O_2A'}} - \frac{1}{\overline{O_2A_1}} = \frac{1}{f'_2}$ et l'image finale est à l'infini, donc :

$$\frac{1}{\overline{O_2A'}} = 0 \quad \text{alors} \quad \overline{O_2A_1} = -f'_2 .$$

L'image intermédiaire est donc dans le plan focal objet de l'oculaire. Alors :

$$\overline{O_1A_1} = \overline{O_1F'_1} + \overline{F'_1F_2} = 60,0 \text{ cm.}$$

2. $\frac{1}{\overline{O_1A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{f'_1}$ conduit à $\overline{O_1A} = -12$ cm.

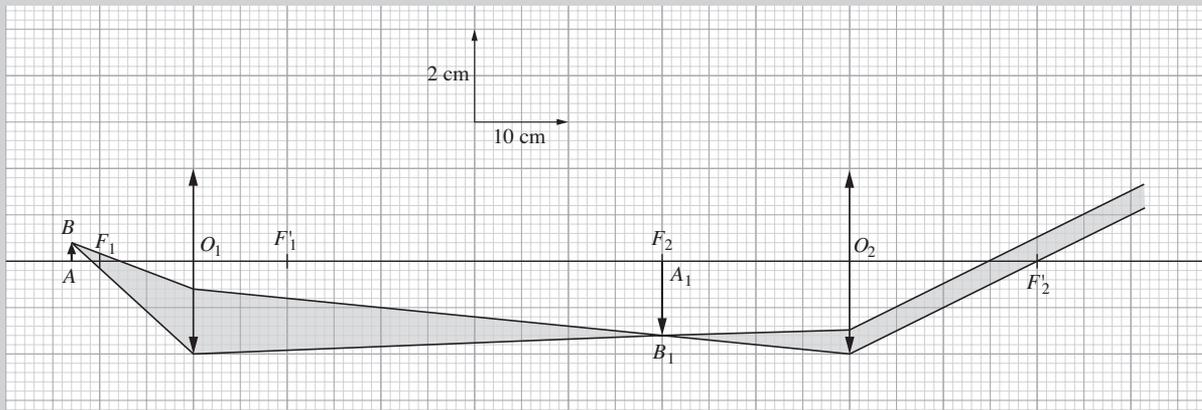
3. $\gamma_1 = \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_1A_1}}{\overline{O_1A}}$ alors $\overline{AB} = \frac{\overline{O_1A}}{\overline{O_1A_1}} \times \overline{A_1B_1} = \frac{-12,0}{60,0} \times 1,0 = -0,20$ cm.

La taille de l'objet est $AB = 2,0$ mm.

Ces résultats sont en accord avec la construction graphique de l'exercice précédent.

Utiliser les acquis

6. 1.



- 2. a.** Lorsque l'image définitive est à l'infini, un œil normal qui observe cette image ne se fatigue pas.
b. L'image intermédiaire doit être située dans le plan focal objet de l'oculaire.
c. $\overline{O_1A_1} = \overline{O_1F'_1} + \overline{F'_1F_2} = 50 \text{ cm}.$

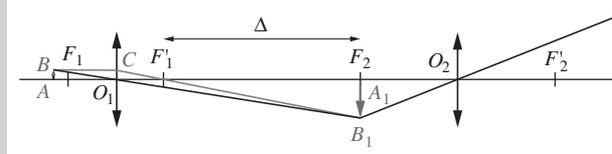
$$\frac{1}{\overline{O_1A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{f'_1} \text{ conduit à } \overline{O_1A} = -12,5 \text{ cm}.$$

3. Voir le graphique précédent.

7. 1. a. L'image intermédiaire doit être dans le plan focal objet de l'oculaire.

b. $\overline{O_1A_1} = f'_1 + \Delta.$

c.



d. $\gamma_1 = \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}}.$

Le point C est tel que $\overline{O_1C} = \overline{AB}$ et les triangles $A_1B_1F'_1$ et F'_1O_1C sont opposés par le sommet F'_1 , donc :

$$|\gamma_1| = \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}} = \frac{\Delta}{f'_1}.$$

2. a. L'angle θ' étant petit on a $\theta' = \frac{\overline{A_1B_1}}{f'_2}.$

b. De même $\theta = \frac{\overline{AB}}{d_m}.$

c. $G = \frac{\frac{\overline{A_1B_1}}{f'_2}}{\frac{\overline{AB}}{d_m}} = \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}} \cdot \frac{d_m}{f'_2} = \frac{\Delta}{f'_1} \cdot \frac{d_m}{f'_2}.$

Avec $d_m = 0,25 \text{ m}$ le grossissement standard est :

$$G = \frac{\Delta}{f'_1} \cdot \frac{0,25}{f'_2} = \frac{\Delta}{4 f'_1 \cdot f'_2}.$$

3. $\alpha = \frac{\overline{A_1B_1}}{d_m}.$

4. $G_2 = \frac{\frac{\overline{A_1B_1}}{f'_2}}{\frac{\overline{A_1B_1}}{d_m}} = \frac{d_m}{f'_2}.$

5. a. Valeurs de f'_2 : 5,0 cm ; 2,1 cm.

Valeurs de f'_1 : 6,4 cm ; 1,6 cm ; 4,0 mm.

b. $G = |\gamma_1| \cdot G_2.$

c. Les valeurs de G possibles sont 12,5 ; 30 ; 50 ; 120 ; 200 ; 480.

8. 1. a. Lorsque l'image est à l'infini, l'œil de l'observateur ne se fatigue pas.

b. L'image intermédiaire doit être dans le plan focal objet de l'oculaire.

c. $\overline{O_1A_1} = \overline{O_1F'_1} + \overline{F'_1F_2} = \frac{1}{C_1} + \Delta = 0,165 \text{ m} = 16,5 \text{ cm}.$

$$\frac{1}{\overline{O_1A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{f'_1} \text{ conduit à :}$$

$$\overline{O_1A} = -5,16 \times 10^{-3} \text{ m}.$$

2. a. $\gamma_1 = \frac{\overline{A_1 B_1}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_1 A_1}}{\overline{O_1 A}}$, alors :

$$\begin{aligned}\overline{A_1 B_1} &= \frac{\overline{O_1 A_1}}{\overline{O_1 A}} \times \overline{AB} \\ &= \frac{0,165}{-5,16 \times 10^{-3}} \times 12 \times 10^{-6} \\ &= -3,84 \times 10^{-4}.\end{aligned}$$

b. L'angle θ' est donné par $\tan \theta' = \frac{A_1 B_1}{f_2'} = A_1 B_1 \times C_2 \approx \theta'$, soit :

$$\theta' = 1,5 \times 10^{-2} \text{ rad.}$$

c. $\theta = \frac{AB}{d_m} = 4,8 \times 10^{-5} \text{ rad.}$

d. Le grossissement du microscope est $G \approx 320$.

9. 1. $\frac{1}{\overline{O_1 A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1 A}} = \frac{1}{f_1'}$;

avec $\overline{O_1 A} = -4,1 \times 10^{-3} \text{ m}$ et $f_1' = 4,0 \times 10^{-3}$ il vient :
 $\overline{O_1 A_1} = 1,64 \times 10^{-1} \text{ m.}$

Le grandissement de l'objectif est :

$$\gamma_1 = \frac{\overline{A_1 B_1}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_1 A_1}}{\overline{O_1 A}}.$$

Alors $\overline{A_1 B_1} = \frac{\overline{O_1 A_1}}{\overline{O_1 A}} \times \overline{AB} = \frac{1,64 \times 10^{-1}}{-4,1 \times 10^{-3}} \times 20 \times 10^{-6}$
 $= -8,0 \times 10^{-4} \text{ m.}$

2. a. L'oculaire de centre O_2 donne de l'image $A_1 B_1$ une image $A' B'$.

On a donc :

$$\frac{1}{\overline{O_2 A'}} - \frac{1}{\overline{O_2 A_1}} = \frac{1}{f_2'} \text{ et } \gamma_2 = \frac{\overline{A' B'}}{\overline{A_1 B_1}} = \frac{\overline{O_2 A'}}{\overline{O_2 A_1}}.$$

On détermine la position de $A_1 B_1$ par rapport à O_2 :

$$\begin{aligned}\overline{O_2 A_1} &= \overline{O_2 F_2} + \overline{F_2 F_1'} + \overline{F_1' O_1} + \overline{O_1 A_1} \\ &= -f_2' - \Delta - f_1' + \overline{O_1 A_1} \\ &= -2,0 \times 10^{-2} \text{ m.}\end{aligned}$$

On a donc $\overline{O_2 A_1} = -f_2'$: l'image intermédiaire est dans le plan focal objet de l'oculaire. L'image finale sera à l'infini.

b. Dans cette situation, un œil « normal » observant à travers le microscope ne se fatigue pas.

3. L'angle θ' est donné par $\tan \theta' = \frac{A_1 B_1}{f_2'} \approx \theta'$, soit :

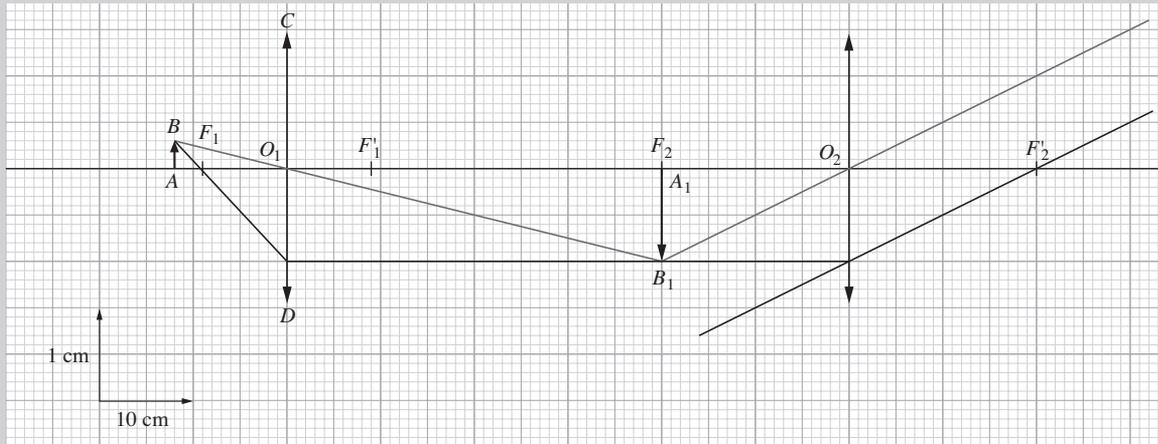
$$\theta' = 4,0 \times 10^{-2} \text{ rad.}$$

4. À l'œil nu, on verrait l'objet AB placé à la distance $d_m = 25 \text{ cm}$ sous un angle :

$$\theta = \frac{AB}{d_m} = 8,0 \times 10^{-5} \text{ rad.}$$

5. Le grossissement est $G = \frac{\theta'}{\theta}$ ce qui donne $G = 500$.

10. 1. a.



b. Valeurs des distances focales des deux lentilles utilisées :

$$f'_1 = 9 \text{ cm} \quad \text{et} \quad f'_2 = 20 \text{ cm}.$$

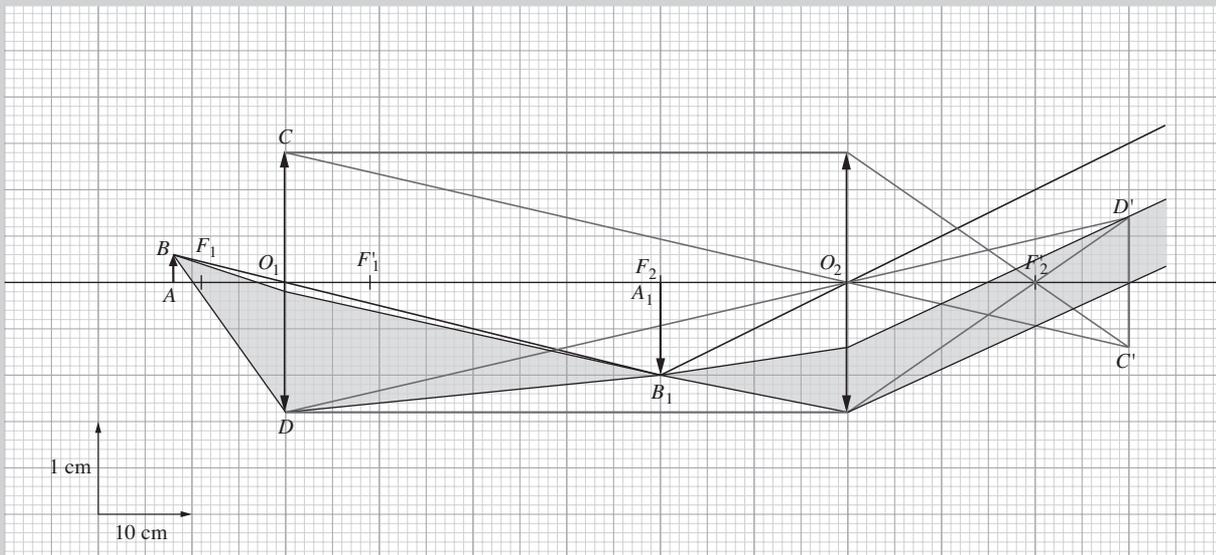
c. Valeur de l'intervalle optique du microscope : $\Delta = 31 \text{ cm}$.

2. a. Voir schéma ci-dessus, l'objet est environ 12 cm devant l'objectif.

b. $\overline{O_1A_1} = \overline{O_1F'_1} + \overline{F'_1F_2} = 40 \text{ cm}$.

$\frac{1}{\overline{O_1A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{f'_1}$ d'où il vient $\overline{O_1A} = -11,6 \text{ cm}$.

3. a.



b. Le cercle oculaire est l'image de la monture de l'objectif donnée par l'oculaire. Il est situé à 30 cm de l'oculaire. Son diamètre est $C'D' = 14 \text{ mm}$.

4. a. Voir le schéma précédent.

b. Il faut placer l'œil au voisinage du cercle oculaire, car c'est sur le cercle oculaire que se concentre toute la lumière sortant du microscope.

11. 1. a. Pour que l'image définitive soit à l'infini, l'image intermédiaire donnée par l'objectif doit être située dans le plan focal objet de l'oculaire, donc $\overline{O_2A_1} = -f'_2$.

b. On a :

$$\begin{aligned} \overline{O_1A_1} &= \overline{O_1F'_1} + \overline{F'_1F_2} + \overline{F_2O_2} + \overline{O_2A_1} \\ &= f'_1 + \Delta + f'_2 - f'_2 = f'_1 + \Delta \\ &= 0,153 \text{ m}. \end{aligned}$$

c. La relation de conjugaison appliquée à l'objectif donne :

$$\begin{aligned}\overline{O_1A} &= (\overline{O_1A_1}^{-1} - f_1' - 1)^{-1} \\ &= (0,153^{-1} - (3 \times 10^{-3})^{-1})^{-1} \\ &= -3,06 \times 10^{-3} \text{ m.}\end{aligned}$$

d. $d_1 = 3,06 \times 10^{-3} \text{ m.}$

2. a. L'image finale est à la distance d_m en avant de l'œil lui-même placé en F_2' .

On a donc $\overline{F_2'A'} = -d_m = -0,25 \text{ m.}$ Alors :

$$\begin{aligned}\overline{O_2A'} &= \overline{O_2F_2'} + \overline{F_2'A'} = f_2' - d_m \\ &= 4,0 \times 10^{-2} - 0,25 \\ &= -0,21 \text{ m.}\end{aligned}$$

b. Position de l'image intermédiaire par rapport à l'oculaire :

$$\begin{aligned}\overline{O_2A_1} &= (\overline{O_2A'}^{-1} - f_2' - 1)^{-1} \\ &= (-0,21^{-1} - (4,0 \times 10^{-2})^{-1})^{-1} \\ &= -3,36 \times 10^{-2} \text{ m.}\end{aligned}$$

c. Position de l'image intermédiaire par rapport à l'objectif :

$$\begin{aligned}\overline{O_1A_1} &= \overline{O_1F_1'} + \overline{F_1'F_2} + \overline{F_2O_2} + \overline{O_2A_1} \\ &= f_1' + \Delta + f_2' + \overline{O_2A_1}.\end{aligned}$$

$$\overline{O_1A_1} = 3,0 \times 10^{-3} + 0,15 + 4,0 \times 10^{-2} - 3,36 \times 10^{-2} = 1,594 \times 10^{-1} \text{ m.}$$

d. La relation de conjugaison appliquée à l'objectif donne :

$$\begin{aligned}\overline{O_1A} &= (\overline{O_1A_1}^{-1} - f_1' - 1)^{-1} = ((1,594 \times 10^{-1})^{-1} - (3,0 \times 10^{-3})^{-1})^{-1} \\ &= -3,0575448 \times 10^{-3} \text{ m.}\end{aligned}$$

e. Distance entre l'objet et l'objectif dans cette seconde situation :

$$d_2 = 3,0575448 \times 10^{-3} \text{ m.}$$

3. a. $d_1 - d_2 = 3,06 \times 10^{-3} - 3,0575448 \times 10^{-3} \approx 2,5 \times 10^{-6} \text{ m.}$

b. La distance entre l'objet et l'objectif doit être réglée sur un petit intervalle. Cela justifie l'utilisation d'une vis micrométrique.

12. Les réglages du microscope n'étant pas modifiés entre les deux observations, la taille de l'objet observé est proportionnelle au nombre de graduations occupées par l'image de cet objet sur le micromètre oculaire.

Les 100 graduations du micromètre objet occupent une largeur de $100 \times 0,010 = 1,0 \text{ mm.}$

Leur image occupe 80 graduations du micromètre oculaire. On note d le diamètre du fil.

Son image occupe 12 graduations du micromètre oculaire. On a donc :

$$\frac{1,00}{80,0} = \frac{d}{12,0}.$$

Alors $d = 0,150 \text{ mm.}$

13. A. $f_1' = \frac{1}{10} = 0,10 \text{ m}$ et $f_2' = \frac{1}{5} = 0,20 \text{ m.}$

B. 1. $\frac{1}{\overline{O_1A_1}} - \frac{1}{\overline{O_1A}} = \frac{1}{\overline{O_1F_1'}} = C_1.$

Avec $\overline{O_1A} = -0,15 \text{ m}$, il vient $\overline{O_1A_1} = 0,30 \text{ m.}$

2. $\gamma_1 = \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_1A_1}}{\overline{O_1A}} = \frac{0,30}{-0,15} = -2.$

$\gamma_1 = \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}}$, donc $\overline{A_1B_1} = \gamma_1 \overline{AB} = -2 \times 5,0 = -10 \text{ mm.}$

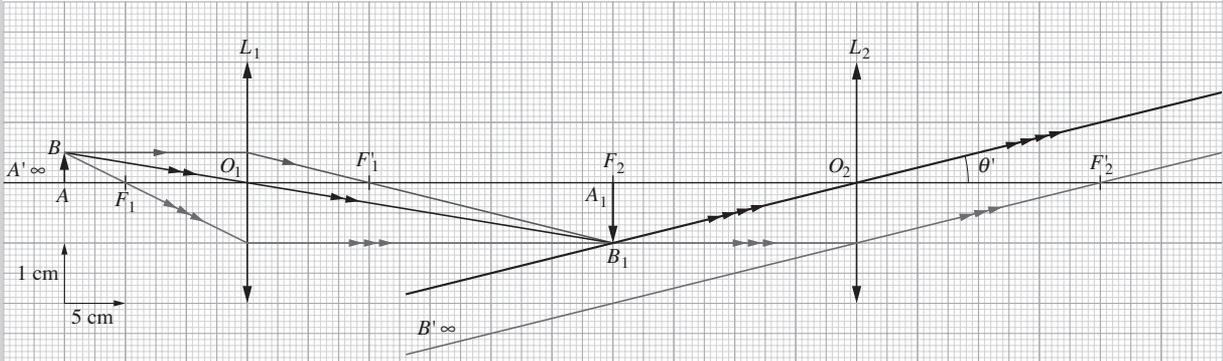
C. 1. L'œil de l'élève n'accomode pas, donc l'image définitive $A'B'$ est rejetée à l'infini. Pour cela l'image intermédiaire A_1B_1 doit être située dans le plan focal objet de l'oculaire L_2 .

On a donc :

$$\overline{O_2A_1} = \overline{O_2F_2} = -f_2' = -0,20 \text{ m.}$$

2. Le diaphragme limite la taille du faisceau arrivant sur la lentille : il permet de respecter certaines des conditions de GAUSS.

D. 1. 2. et 3.



E. 1. θ' : voir le schéma ci-dessus.

2. Comme θ' est petit et exprimé en radians, alors :

$$\theta' = \tan \theta' = \frac{A_1B_1}{O_2F_2} = 5,00 \times 10^{-2} \text{ rad.}$$

De même :

$$\theta = \tan \theta = \frac{AB}{d_m} = 2,0 \times 10^{-2} \text{ rad.}$$

Alors :

$$G = \frac{\theta'}{\theta} = 2,5.$$

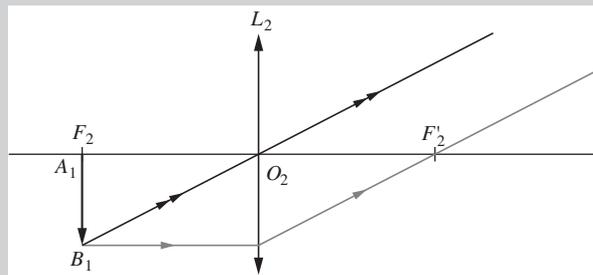
14. A. 1. L'œil n'accommodant pas, l'image définitive doit se former à l'infini : $\overline{O_2A_2} \rightarrow \infty$.

La relation de conjugaison
$$\frac{1}{\overline{O_2A_2}} - \frac{1}{\overline{O_2A_1}} = \frac{1}{\overline{O_2F_2'}}$$

conduit alors à $-\frac{1}{\overline{O_2A_1}} = \frac{1}{\overline{O_2F_2'}}$ soit :

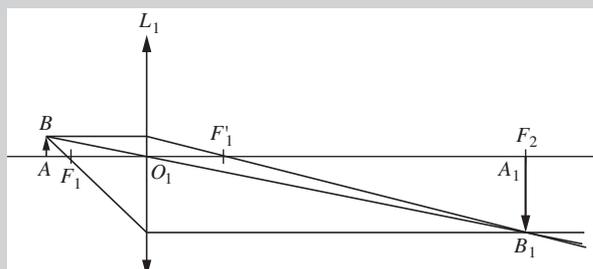
$$\overline{O_2A_1} = -\overline{O_2F_2'} = \overline{O_2F_2}.$$

2.



L'image définitive A_2B_2 est à l'infini.

B. 1. et 2.



$$3. \gamma_{\text{ob}} = \frac{\overline{A_1 B_1}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_1 A_1}}{\overline{O_1 A}}$$

À partir du graphique à l'échelle on trouve :

$$\overline{O_1 A} = -2,5 \text{ cm} \quad \text{et} \quad \overline{O_1 A_1} = 10,0 \text{ cm}, \quad \text{soit} \quad \gamma_{\text{ob}} = -4,0.$$

On a aussi :

$$\overline{A_1 B_1} = -2,0 \text{ cm} \quad \text{et} \quad \overline{AB} = 0,5 \text{ cm}, \quad \text{soit} \quad \gamma_{\text{ob}} = -4.$$

4. a. Il y a confusion entre le *grossissement* de l'objectif et son *grandissement*.

Le *grandissement* est le rapport de la taille de l'image à la taille de l'objet.

Le *grossissement* est le rapport de deux angles (diamètres apparents).

b. $\alpha' = G \cdot \alpha$.

Alors :

$$\alpha' = 25 \times 3,2 \times 10^{-4} = 8,0 \times 10^{-3} \text{ rad.}$$

c. La valeur obtenue est supérieure à $8,0 \times 10^{-3} \text{ rad}$: ce microscope permet d'observer une cellule d'épiderme d'oignon.

Bibliographie et sites Internet

LIVRES

- *Optique*, J.-M. Brébec et coll., collection H. Prépa, Hachette, 2004.
- *Optique : Fondements et applications*, J.-Ph. Pérez et E. Anterrieu, Dunod, 2004.

SITES INTERNET

- <http://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope>

SIMULATIONS SUR INTERNET

- http://www.sciences.univ-nantes.fr/physique/perso/cortial/bibliohtml/micros_j.html
- <http://www.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/optigeo/doublets.html>

Le télescope de NEWTON

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :
A : Produire des images, observer
(5 séquences de 2 heures).

Activités

- Observation et rôle des constituants du télescope de NEWTON.
- Construction graphique d'images en relation avec les manipulations réalisées sur le banc d'optique.
- Construction de la marche d'un faisceau à travers les instruments d'optique étudiés.
- Utilisation de logiciels de construction et/ou de simulation illustrant les instruments d'optique.

Contenus

2. Quelques instruments d'optique

2.2 Le télescope de NEWTON

- Description sommaire et rôle de chaque constituant : condenseur (miroir sphérique), objectif, oculaire.
- Modélisation d'un télescope de NEWTON par un système miroirs, lentille mince :
 - construction graphique de l'image intermédiaire et de l'image définitive d'un objet plan perpendiculaire à l'axe optique ;
 - caractérisation de l'image intermédiaire et de l'image définitive par construction et/ou par application des formules de conjugaison ;
 - diamètre apparent ;

- grossissement standard ;
- cercle oculaire.

Compétences et savoir-faire exigibles

- Savoir que dans un télescope, l'image intermédiaire donnée par le miroir sphérique constitue un objet pour le système miroir plan oculaire.
- Construire, pour le télescope de NEWTON, l'image intermédiaire et l'image définitive d'un objet plan perpendiculaire à l'axe optique.
- Déterminer à partir d'une construction à l'échelle, les caractéristiques de l'image définitive donnée par un instrument d'optique.
- Construire la marche d'un faisceau lumineux à travers un instrument d'optique.
- Pour les lentilles intervenant dans les instruments d'optique étudiés, utiliser et exploiter les relations de conjugaison.
- Savoir définir et calculer le diamètre apparent. La définition du grossissement étant donnée, savoir l'utiliser et exploiter son expression.
- Connaître la définition du cercle oculaire, son intérêt pratique et savoir le construire.

Savoir-faire expérimentaux

Réaliser et exploiter un montage permettant d'illustrer le fonctionnement du télescope de NEWTON :

- choisir les lentilles adaptées,
- régler le montage,
- effectuer les mesures des grandeurs permettant de valider le modèle proposé.

Matériel

1. Modélisation d'un télescope de NEWTON

- Miroir concave de distance focale $f'_1 = 60$ cm monté sur un pied.
- Un miroir plan de petite dimension monté sur un pied.
- Une lentille convergente de distance focale $f'_2 = 20$ cm.
- Un écran transparent (feuille transparente sur laquelle est photocopiée une règle graduée).

2. Schématisation d'un télescope de NEWTON

- Du papier millimétré.

Expérimenter

1. Modélisation d'un télescope de NEWTON

Il est important de bien veiller aux alignements.

Le miroir concave utilisé dans cette modélisation peut être acheté dans un magasin de bricolage.

Le miroir plan doit être de petite taille par rapport au miroir concave.

Réponses aux questions

1. L'image est inversée par rapport à l'objet.
2. A_1B_1 est plus petite et inversée par rapport à AB .
3. A_1B_1 se situe sur le foyer du miroir objectif.
4. A_1B_1 est l'objet pour le miroir plan.
5. A_2B_2 est dans le même sens que A_1B_1 .

6. A_2B_2 est symétrique de A_1B_1 par rapport au miroir plan.
7. A_2B_2 est l'objet pour la lentille oculaire.
8. L'objet se situe sur le foyer objet de la lentille.
9. $A' B'$ sera donc renvoyée à l'infini.
10. Il se situe derrière le foyer image de la lentille. Son diamètre est de 8 cm.
11. Le cercle oculaire est l'image de la monture du miroir objectif.

2. Schématisation d'un télescope de NEWTON

Réponses aux questions

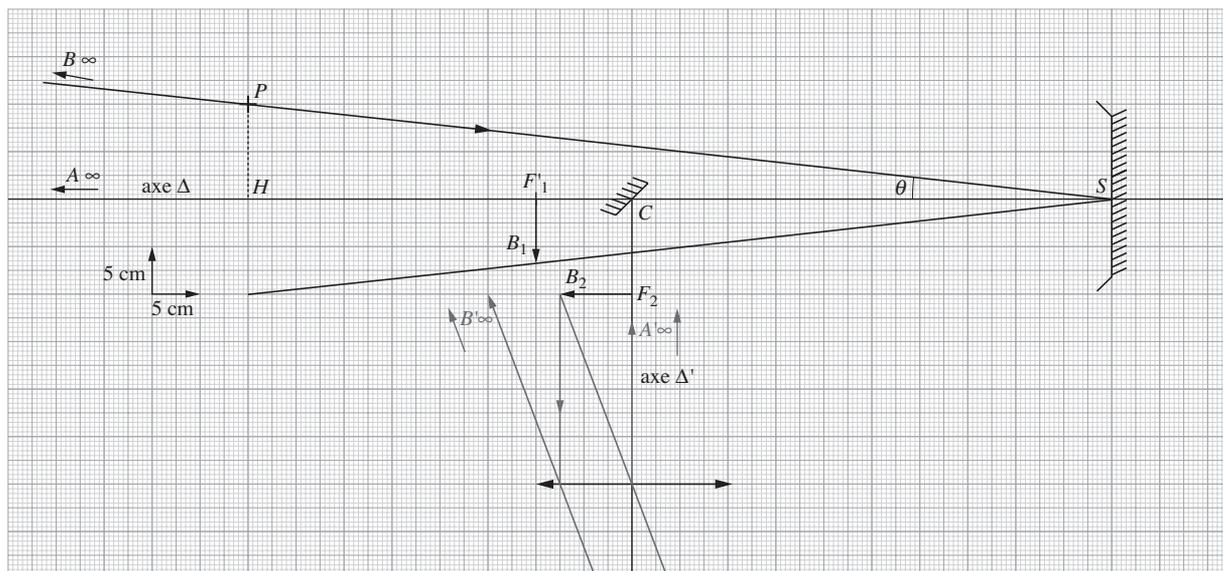
1. La taille de A_1B_1 est de 6,7 cm.
2. Le diamètre apparent de l'objet est :
 $\theta = 1,1 \times 10^{-1}$ rad.
3. A_2B_2 est symétrique de A_1B_1 par rapport au plan du miroir. A_2B_2 a donc la même taille que A_1B_1 .
4. F_2 doit être confondu avec le point A_2 (montage afocal).
5. Voir le schéma ci-dessous.
6. Le diamètre apparent de l'image est
 $\theta' = 3,3 \times 10^{-1}$ rad.
7. $G = \frac{\theta'}{\theta} = 3$.
8. $G = \frac{f'_1}{f'_2} = 3$. Le grossissement d'un télescope afocal est égal au rapport de distances focales de l'objectif sur l'oculaire.

Il est possible de compléter utilement cette activité en utilisant une simulation informatique telle que :

http://perso.orange.fr/gilbert.gastebois/java/app_opt/app_opt.html

Cette simulation permet d'observer l'influence du réglage de l'oculaire sur la position de l'image définitive.

Schématisation d'un télescope de NEWTON

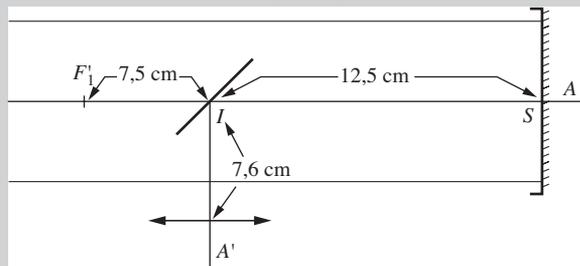


S'autoévaluer

1. 1. L'objectif d'un télescope est constitué par un miroir concave. Proposition exacte : **b**.
 2. La distance focale de l'objectif doit être grande par rapport à celle de l'oculaire. Proposition exacte : **a**.
 3. L'œil doit être placé non loin de l'oculaire et l'observation se fait perpendiculairement à l'axe de visée du télescope (type NEWTON). Proposition exacte : **c**.
 4. Le réglage du télescope s'effectue en déplaçant légèrement l'oculaire suivant l'axe d'observation. Proposition exacte : **b**.
2. 1. Le rayon de courbure d'un miroir concave est égal à deux fois la distance focale. Proposition exacte : **b**.
 2. Le télescope est en montage afocal, l'image se forme à l'infini. Proposition exacte : **a**.
 3. Le grossissement est égal au rapport de la distance focale de l'objectif sur celle de l'oculaire. Proposition exacte : **a**.

Utiliser les acquis

3. 1. Miroir principal ② ; Miroir secondaire ① ; Axe principal ⑤ ; Axe secondaire ④ ; Foyer de l'objectif ③.
- 2.

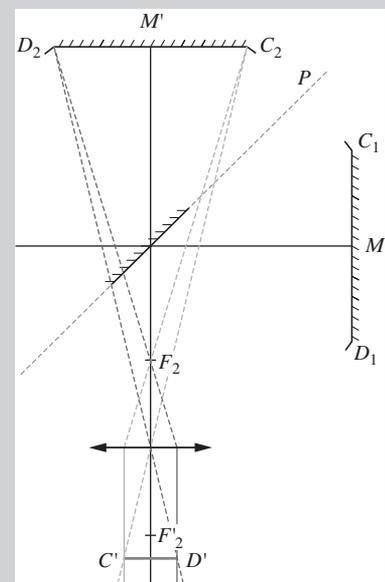
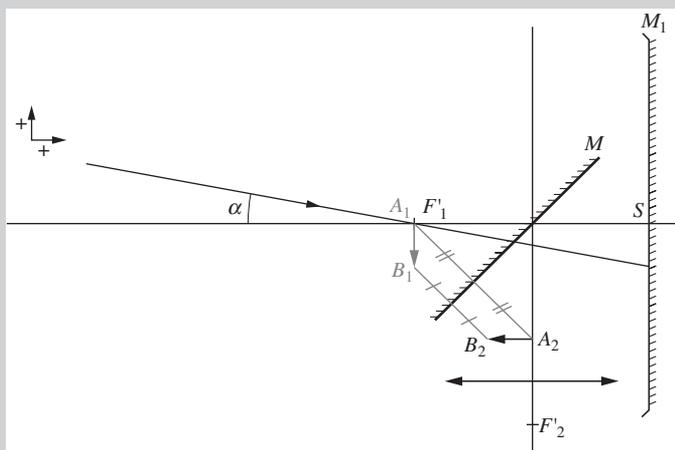


3. a. L'intérêt de ce montage est de permettre d'observer une image sans fatigue de l'œil.
- b. 305 mm, soit 7,6 cm sur le schéma.
4. Le grossissement est égal au rapport de la distance focale de l'objectif sur celle de l'oculaire :

$$G = \frac{f_1'}{f_2'} = 16.$$

4. 1. $G = \frac{f_1'}{f_2'} = 16$, d'où $f_2' = 50$ mm.

2. et 3.



4. a. $\overline{OA} = -850$ mm. D'après la relation de conjugaison :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} = \frac{1}{\overline{OA}} + \frac{1}{f_2'}$$

On trouve $\overline{OA'} = 53$ mm.

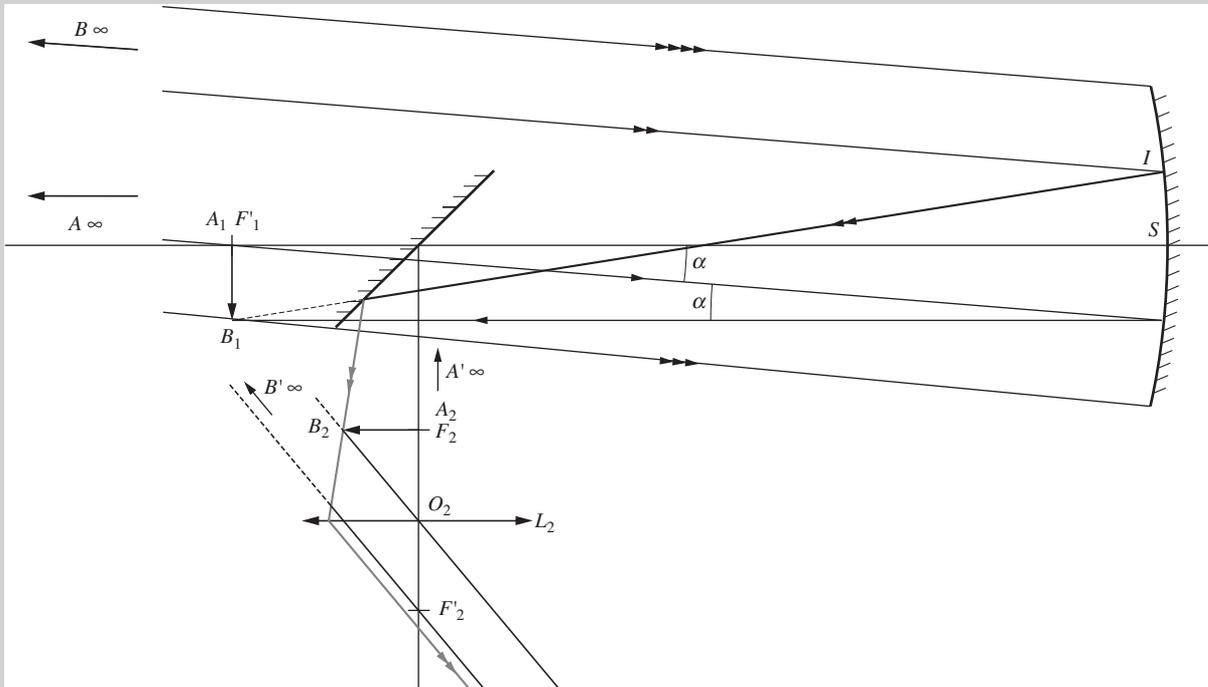
- b. À l'aide de la formule du grandissement, on trouve que le diamètre du cercle oculaire est de 8 mm.

5. 1. Le miroir secondaire renvoie la lumière vers l'oculaire.

2. La lumière issue de la Lune est renvoyée par le miroir primaire, à l'intérieur du tube du télescope. Pour observer l'image l'astronome ne doit pas se mettre face au tube.

Le miroir secondaire permet de réfléchir la lumière issue de l'astre suivant un axe perpendiculaire à l'axe optique du miroir primaire.

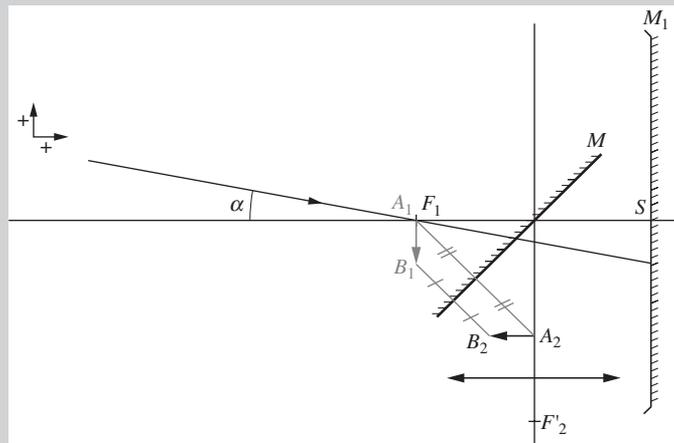
3. a. et b.



6. A. 1. La distance focale correspond à la distance séparant le sommet S du miroir de son foyer F' .

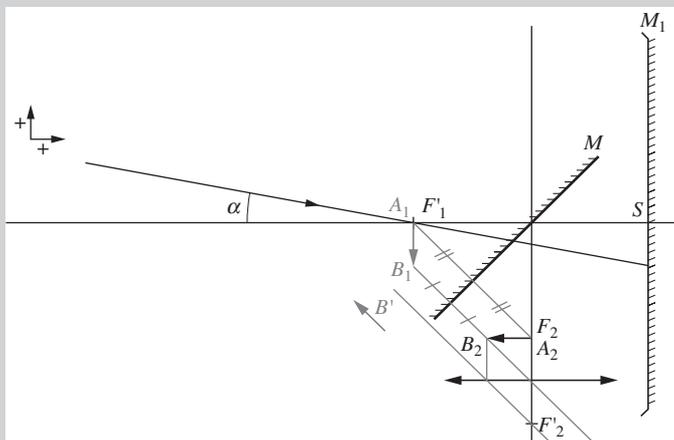
2. $R = 2f'_1 = 2,4 \text{ m}$.

B. 1



B. 2. A_1B_1 sert d'objet pour le miroir M .

C. 1 et C. 3.



C. 2. L'image est renvoyée à l'infini.

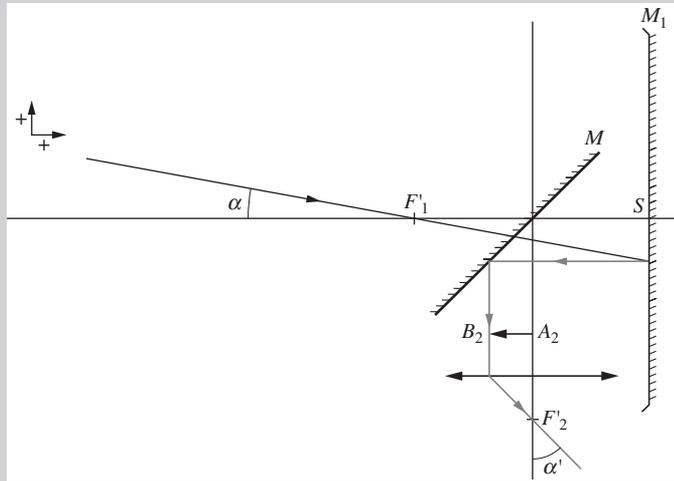
D. 1. Le grossissement maximum du télescope est égal à :

$$G = \frac{f'_1}{f'_2} = 43.$$

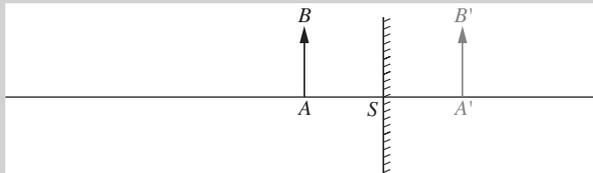
2. a. Diamètre apparent de l'image de Mars :

$$\alpha' = 0,17^\circ.$$

b.

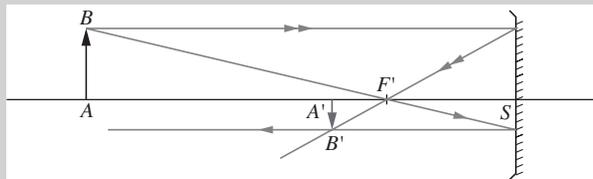


7. A. 1. Le grandissement de $\gamma = 1$.

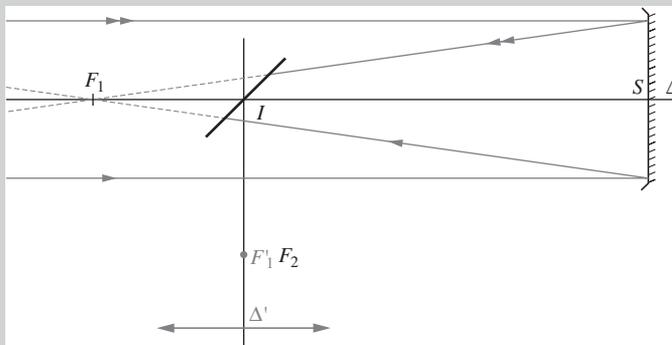


2. a. L'image se forme dans le plan focal image.

b.



B. 1. a. et b.



c. L'image finale est à l'infini suivant Δ' .

2. a. Le centre C de Jupiter sur l'axe Δ , alors A^∞ et B^∞ sont symétriques par rapport à l'axe Δ .

On retrouve l'angle α .

En plaçant l'œil en S , on observe Jupiter sous l'angle $\theta = 2\alpha$.

b. $A_1 B_1 = \theta \cdot f_1$.

L'image A_1 de A^∞ est dans le plan focal du miroir sphérique.

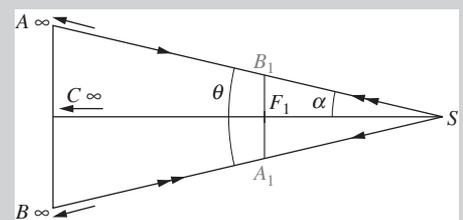
Elle se situe donc à une distance f_1 du sommet S (schéma ci-contre).

c. Dans le cas d'un miroir plan, objet et image ont même taille :

$$A_2 B_2 = \theta \cdot f_1.$$

3. a. $\alpha = \frac{0,7 \times 10^5}{8 \times 10^8} = 9 \times 10^{-5}$ rad, soit $\theta = 2 \times 10^{-4}$ rad.

b. On en déduit la taille de $A_2 B_2 = 0,2$ mm.



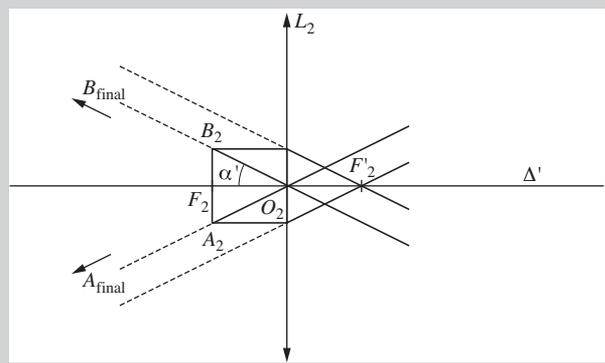
4. a. On place A_2B_2 dans le plan focal objet de l'oculaire (schéma ci-contre).

b. L'image de la Jupiter se trouve ainsi rejetée à l'infini suivant l'axe Δ' . D'après le schéma, $2\alpha' = \frac{A_2B_2}{f_2}$.

Soit $\theta' = \frac{\theta \cdot f_1}{f_2} = 1 \times 10^{-2} \text{ rad.}$

5. a. $G = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{f_1}{f_2} = \frac{1,20}{0,0200} = 60,0.$

b. Ce quotient est appelé le grossissement du télescope.



Sites Internet

SIMULATION

http://perso.orange.fr/gilbert.gastebois/java/app_opt/app_opt.html

CONSTRUCTION D'UN TÉLESCOPE

<http://serge.bertorello.free.fr/index.html>

Les sons musicaux

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait du programme suivant :

B : Produire des sons, écouter (5 séquences de 2 heures).

Activités

- Présentation d'instruments de musique à corde et à vent.
- Recherche à partir de mots associés aux instruments de musique (caisse de résonance, colonne d'air, corde, membrane de tambour, anche, biseau, cloche de carillon...).
- Diapason associé à une caisse de résonance ou une table.

Contenus

1. Production d'un son par un instrument de musique

Système mécanique vibrant associé à un système assurant le couplage avec l'air :

- illustration par un système simple ;
- cas de quelques instruments réels.

4. Acoustique musicale et physique des sons

- Domaine de fréquences audibles ; sensibilité de l'oreille.
- Hauteur d'un son et fréquence fondamentale ; timbre : importance des harmoniques et de leurs transitoires d'attaque et d'extinction.

Intensité sonore, intensité de référence :

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

Niveau sonore : le décibel acoustique :

$$L = 10 \log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right).$$

- Gammes : octave, gamme tempérée.

Compétences et savoir-faire exigibles

- Savoir que pour qu'un instrument de musique produise un son il doit remplir deux fonctions – vibrer et émettre – et que dans de nombreux cas d'instruments réels ces fonctions sont indissociables.
- Savoir que la hauteur d'un son est mesurée par la fréquence de son fondamental
- Savoir que le timbre d'un son émis par un instrument dépend de l'instrument (harmoniques, transitoires d'attaque et extinction).
- Savoir que le niveau sonore s'exprime en dBA. L'expression du niveau sonore étant donnée, savoir l'exploiter.
- Savoir lire et exploiter un spectre de fréquences.

Savoir-faire expérimentaux

Acquisition et analyse d'une note produite par un instrument de musique.

Matériel

1. Production d'un son

- Une guitare.
- Un diapason et sa caisse de résonance.
- Un pendule simple léger pour réagir aux vibrations du diapason.

2. Création d'un son musical

- Un générateur d'harmoniques.
- Un haut-parleur.
- Un ordinateur muni d'un système d'acquisition.

3. Analyse d'un son

- Un diapason.
- Une flûte soprano.
- Une guitare.
- Un microphone.
- Un ordinateur muni d'un système d'acquisition.

4. Perception sonore

- Deux générateurs B.F.
- Deux haut-parleurs.
- Un sonomètre.

Expérimenter

1. Production d'un son

Pour compléter ces manipulations, confirmer les vibrations du diapason et surtout l'émission d'un son, on peut amener le diapason, après l'avoir frappé, près de l'oreille de l'élève. Il entend alors le la_3 émis par le diapason alors qu'il est inaudible, loin de l'oreille, dans le bruit de fond d'une salle de classe.

Réponses aux questions

1. La corde présente un fuseau sur toute sa longueur.
2. Le pendule, au contact du diapason, s'éloigne de sa position d'équilibre.
On en déduit que le diapason vibre.
3. Le son émis par le diapason seul est très faible par rapport à celui émis par le diapason placé sur sa caisse de résonance. Cette dernière amplifie le son émis par le diapason.

2. Création d'un son musical

Un générateur d'harmoniques présente l'avantage de pouvoir créer des signaux sinusoïdaux, de faire varier leurs amplitudes, d'ajouter au fondamental un ou plusieurs harmoniques. En reliant la sortie du générateur d'harmoniques à un haut-parleur et à une carte d'acquisition, on associe la sensation auditive au signal électrique correspondant au son émis.

Réponses aux questions

1. Le niveau sonore du premier son est plus élevé.
2. L'amplitude du premier signal enregistré est plus grande que celle du second.
3. L'amplitude du signal enregistré est liée au niveau sonore du son émis. Plus l'amplitude est grande, plus le niveau sonore est élevé.
4. Le premier son est plus grave que le second.
5. La fréquence du premier signal est plus petite que celle du second.
6. Plus la fréquence d'un son augmente, plus ce son est aiguë. On parle de hauteur d'un son.
7. Les deux sons ont la même hauteur mais ils sont différents à l'oreille. Ils diffèrent par leur timbre.

8. Les deux signaux enregistrés ont la même période mais différent par leur allure.

9. Ces deux signaux ont la même fréquence.

3. Analyse d'un son

Suivant l'instrument et la résolution de la carte d'acquisition, il sera peut être souhaitable d'amplifier le signal électrique délivré par le microphone. On pourra utiliser un amplificateur opérationnel voire deux. Afin de ne pas perdre les harmoniques du son émis par l'instrument, il est préférable d'utiliser deux amplifications avec un gain de 100 plutôt qu'une seule avec un gain de 10 000.

Cette activité est l'occasion de mettre en avant les qualités de musiciens de certains élèves. Si on a le choix, on préférera un instrument tel qu'un saxophone ou une clarinette à une guitare pour éviter ou limiter l'amplification du signal électrique du microphone correspondant au son perçu.

Réponses aux questions

1. Le signal correspondant au son émis par un diapason est sinusoïdal.
2. Sa période est de 2,27 ms et sa fréquence de 440 Hz.
3. Le spectre sonore constitué d'un seul pic à 440 Hz confirme l'aspect sinusoïdal du signal et indique que le son émis par un diapason est pur.
4. Les signaux enregistrés sont périodiques mais non sinusoïdaux.
5. La période d'un mi_4 est de 1,52 ms et sa fréquence de 659 Hz.
6. La grandeur physique caractérisant la hauteur d'une note est sa fréquence.
7. La première fréquence du spectre sonore correspond à la fréquence de la note émise. Cette fréquence est appelée le fondamental de cette note.
8. Les allures des courbes sont différentes.
9. Les spectres de ces deux signaux présentent une même première fréquence ou un même fondamental à 659 Hz.
10. Ces deux notes diffèrent au niveau des pics supplémentaires constituant leur spectre. Ces pics supplémentaires représentent les harmoniques. Ces deux notes n'ont pas les mêmes harmoniques.

4. Perception sonore

Cette activité permet d'insister sur l'idée que lorsqu'on double l'intensité sonore, la sensation auditive de l'être humain ne fait pas ressortir ce facteur 2. Le niveau sonore L traduit mieux cette sensation auditive.

Réponses aux questions

1. Avec un seul générateur B.F., le sonomètre indique un niveau sonore de 50 dB.
Avec les deux générateurs B.F., le sonomètre affiche une valeur de 53 dB.
2. L'intensité sonore double lorsque les deux générateurs B.F. fonctionnent.
L'augmentation de niveau sonore est alors de 3 dB.

S'autoévaluer

1. Affirmations exactes : a., c. et d.

Le saxophone et la clarinette font partie des instruments à anche. C'est cette dernière qui vibre lorsque le musicien souffle dans l'instrument. L'affirmation **b.** est fausse.

2. Affirmation exacte : c.

• Le domaine des fréquences audibles par l'oreille humaine se situe entre 20 Hz et 20 kHz. L'affirmation **a.** est fausse.

• Le domaine des fréquences pour les infrasons se situe en dessous de 20 Hz. L'affirmation **b.** est fausse.

• Un son aigu a une fréquence plus élevée qu'un son grave. Ces deux sons se propageant dans le même milieu ont une vitesse de propagation identique.

De $\lambda = \frac{v}{f}$, on en déduit qu'un son aigu a une longueur d'onde plus petite que celle d'un son grave. L'affirmation **d.** est fausse.

3. Affirmations exactes : b. et c.

• Le niveau sonore s'exprime en décibel. L'affirmation **a.** est fausse.

$$L = 10 \log \frac{I}{I_0} = 70 \text{ dB.}$$

L'affirmation **b.** est exacte.

• Les intensités sonores s'ajoutent. L'affirmation **c.** est exacte en supposant que les deux instruments émettent un son ayant la même intensité.

Avec un instrument, le niveau sonore :

$$L_1 = 10 \log \frac{I}{I_0}.$$

Avec deux instruments, le niveau sonore :

$$L_2 = 10 \log \frac{2I}{I_0} = 10 \log 2 + 10 \log \frac{I}{I_0} = 3 + L_1.$$

• Lorsque l'intensité sonore double, le niveau sonore augmente de 3 dB. L'affirmation **d.** est fausse.

4. Affirmations exactes : a., c. et f.

• Deux sons ont la même hauteur si la fréquence de leur fondamental est la même, ici 354 Hz. L'affirmation **a.** est exacte.

• Deux sons ont le même timbre si l'allure du signal électrique correspondant est la même. L'affirmation **b.** est fausse.

• Le fondamental correspond au pic de plus faible fréquence dans le spectre en fréquence d'un son. Les sons 1 et 2 ont le même fondamental ayant une fréquence de 354 Hz. L'affirmation **c.** est exacte, l'affirmation **d.** est fausse.

• La troisième harmonique d'un son complexe a une fréquence dont la valeur est égale à trois fois celle du fondamental.

Pour un fondamental de fréquence 354 Hz, le troisième harmonique a une fréquence de 1062 Hz. L'affirmation **e.** est fausse.

• Un son pur a un signal électrique correspondant sinusoïdal et un spectre en fréquence constitué d'un seul pic (le fondamental). L'affirmation **f.** est exacte.

5. Affirmations exactes : b., c., e. et f.

• Une octave est constituée de sept notes : do, ré, mi, fa, sol, la et si. L'affirmation **a.** est fausse.

$$f(\text{do}_4) = 2f(\text{do}_3) = 523,2 \text{ Hz.}$$

L'affirmation **c.** est exacte.

$$f(\text{do}_5) = 2f(\text{do}_4) = 1\,046,4 \text{ Hz.}$$

L'affirmation **d.** est fausse.

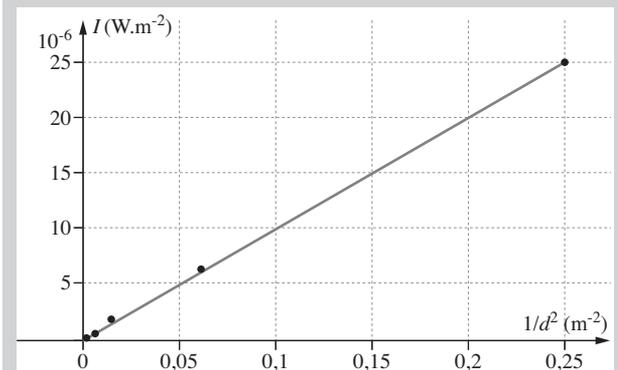
$$f(\text{fa}_3) = f(\text{do}_3) 2^{5/12} = 349,2 \text{ Hz.}$$

L'affirmation **f.** est exacte.

Utiliser les acquis

6. 1. L'intensité sonore diminue lorsqu'on s'éloigne de la source sonore.

2.



3. Le coefficient directeur de la droite a pour valeur $1,0 \times 10^{-4} \text{ W}$.

$$4. I = 1,0 \times 10^{-4} \times \frac{1}{d^2}.$$

5. L'intensité sonore I correspondant à un niveau sonore de 46 dB a pour valeur :

$$I = I_0 10^{\frac{L}{10}} = 10^{-12} \times 10^{4,6} \\ = 4,0 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

$$d = \sqrt{\frac{1,0 \times 10^{-4}}{I}} = 50 \text{ m.}$$

7. 1. La tessiture de Mariah Carey s'étend sur environ cinq octaves.

$$2. F(\text{fa}_6) = 2\,794 \text{ Hz.}$$

3. Une octave est divisée en douze demi-tons.

4. Le $\text{fa}_6^\#$ a pour fréquence :

$$F(\text{fa}_6) \cdot 2^{(1/12)} = 2\,960 \text{ Hz.}$$

8. 1. L'oreille humaine a la plus grande sensibilité pour des fréquences sonores voisines de 3 000 Hz.

2. Non.

$$3. L = 10 \log \frac{I}{I_0} \quad \text{avec} \quad I_0 = 10^{-12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$$

intensité sonore correspondant au seuil d'audibilité.

$$L = 20 \text{ dB.}$$

Pour ce niveau sonore, l'oreille est sensible sur une plage de fréquences comprises entre 200 Hz et 10 000 Hz.

4. Le seuil de douleur se situe à environ 120 dB quelle que soit la fréquence du son perçu.

9. 1. Les signaux sont sinusoïdaux ; le son peut être qualifié de pur.

2. a. La période est la même pour les deux signaux et a pour valeur $T = 2,25 \text{ ms}$, soit une fréquence $f = 444 \text{ Hz}$.

b. La caisse n'a aucune influence sur la fréquence du son émis par le diapason.

c. La caisse en bois permet d'augmenter le niveau sonore. C'est un amplificateur.

3. Le diapason émet le la de la troisième octave.

10. 1. $I_0 = 10^{-12} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$

et $I_{\text{max}} = 1 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

2. $\Delta P_{\text{max}} = \sqrt{2I \cdot \rho \cdot c}$
 $= \sqrt{2 \times 1 \times 1,2 \times 344} = 29 \text{ Pa.}$

3. $\frac{\Delta P_{\text{max}}}{P} = \frac{29}{1,013 \times 10^5} = 2,9 \times 10^{-4}$.

Cette variation de pression est 10 000 fois plus petite que la pression atmosphérique moyenne.

L'oreille est sensible à une faible variation de pression.

4. $\Delta P_{\text{min}} = \sqrt{2I_0 \cdot \rho \cdot c}$
 $= \sqrt{2 \times 10^{-12} \times 1,2 \times 344}$
 $= 2,9 \times 10^{-5} \text{ Pa.}$

5. La plage de variation de la pression acoustique va de $2,9 \times 10^{-5} \text{ Pa}$ à 29 Pa c'est-à-dire sur une échelle de 10^6 .

11. 1. $L = 10 \log \frac{I}{I_0} = 50 \text{ dB.}$

2. Les intensités sonores s'ajoutent. L'intensité correspondant aux dix violons jouant simultanément a pour valeur :

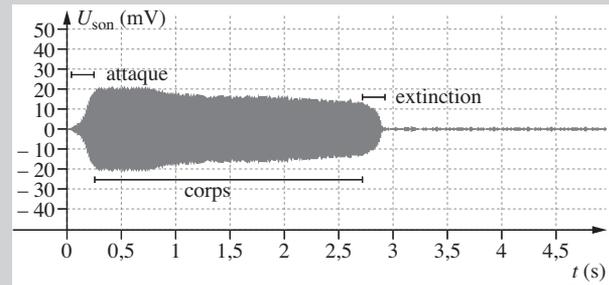
$$I = 10 \times 10^{-7} = 10^{-6} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}.$$

Le niveau sonore correspond à $L = 60 \text{ dB}$.

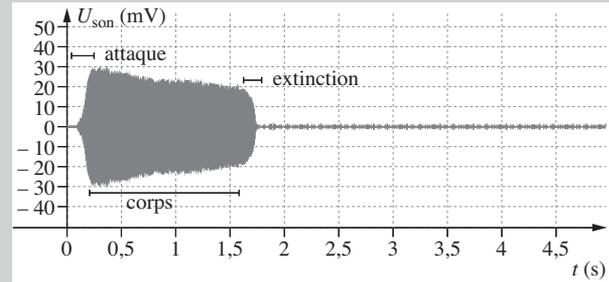
3. Un niveau sonore de 100 dB correspond à une intensité sonore de $10^{-2} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$ soit 10^5 fois l'intensité sonore d'un violon.

Il faudrait donc 100 000 violons.

12. 1.



Doc. 1



Doc. 2

2. Le son le plus intense est celui correspondant au document 2, car son amplitude est la plus importante.

3. L'attaque franche correspond au signal du document 2, car la durée de l'attaque est plus courte que celle du document 1.

13. 1. Ce son n'est pas pur, car l'allure du signal électrique correspondant n'est pas sinusoïdale.

2. $T = 30 \text{ ms}$, d'où $f = 33 \text{ Hz}$.

3. Le document 2.b. (page 68) nous indique que le fondamental pourrait avoir pour valeur 131 Hz. Cela ne confirme pas le résultat trouvé précédemment.

4. Les fréquences du fondamental de ces deux notes ont pour valeur 131 Hz et 165 Hz.

5. Les deux notes jouées sont un do_2 et un mi_2 . La note la plus haute est le mi_2 , car sa fréquence est plus élevée que celle du do_2 .

6. Le do_2 a un deuxième harmonique de fréquence 262 Hz et un troisième harmonique de fréquence 393 Hz.

Le mi_2 a un deuxième harmonique de fréquence 330 Hz.

7. Sur la photo (page 68), les cordes de la_1 (110 Hz) et de ré_2 (146,8 Hz) sont pincées. En plaquant la corde de la_1 sur la troisième frette, on joue une note 3 demi-tons au-dessus. La fréquence f_1 de cette note a pour valeur :

$$f_1 = 2^{3/12} f(\text{la}_1) = 2^{3/12} \times 110 = 131 \text{ Hz.}$$

C'est bien un do_2 .

En plaquant la corde de ré_2 sur la deuxième frette, on joue une note 2 demi-tons au-dessus. La fréquence f_2 de cette note a pour valeur :

$$f_2 = 2^{2/12} f(\text{ré}_2) = 2^{2/12} \times 147 = 165 \text{ Hz.}$$

C'est bien un mi_2 .

Bibliographie et sites Internet

LIVRES

- *Les phénomènes vibratoires*, J. Granier, Que sais-je ?, PUF, 1949.
- *Le son musical*, J. R. Pierce, Belin/Pour la Science, 1984.
- *Les instruments à vent*, G. Courdet, Que sais-je ?, PUF, 1985.

- *Les instruments de l'orchestre*, J. Granier, Que sais-je ?, Pour la Science, 1985.

INTERNET

- http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/programmes/Prog_Terminale/specialite/recherche_prog?requete=acoustique&niveau=terminale
- <http://laum.univ-lemans.fr/AM/WebAcMus.htm>
- http://www.inrp.fr/Acces/JIPSP/phymus/m_lexiq/ac_lxbc2.htm
- <http://www.sfa.asso.fr/en/gsam/fichiers/cours.htm>

Instruments à cordes

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :

A : Produire des sons, écouter (5 séquences de 2 heures).

Activités

- Étude de la vibration d'une corde par stroboscopie et du son qu'elle émet à l'aide d'un microphone.
- Étude expérimentale du phénomène sur une corde, entre deux points fixes : observation de la vibration d'une corde métallique parcourue par un courant alternatif de fréquence variable (G.B.F. amplifié) au voisinage d'un aimant.
- Visualisation du phénomène de réflexion et d'onde stationnaire sur une corde. Utilisation d'un ondoscope.
- Introduction de l'onde stationnaire par une simulation informatique permettant de visualiser indépendamment les ondes incidente, réfléchie et stationnaire.
- Réaliser un montage expérimental d'ondes stationnaires sur une corde : position des noeuds et des ventres, relation avec la longueur d'onde.
- Influence des paramètres : longueurs de la corde et célérité (tension de la corde et masse linéique).

Contenus

2. Modes de vibration

2.1. Vibration d'une corde tendue entre deux points fixes

- Mise en évidence des modes propres de vibration par excitation sinusoïdale : mode fondamental, harmoniques ; quantification de leurs fréquences.
- Noeuds et ventres de vibration.
- Oscillations libres d'une corde pincée ou frappée : interprétation du son émis par la superposition de ces modes.

3. Interprétation ondulatoire

3.1 Réflexion sur un obstacle fixe unique

- Observation de la réflexion d'une onde progressive sur un obstacle fixe ; interprétation qualitative de la forme de l'onde réfléchie.
- Cas d'une onde progressive sinusoïdale incidente.

- Onde stationnaire : superposition de l'onde incidente sinusoïdale et de l'onde réfléchie sur un obstacle fixe.

3.2 Réflexions sur deux obstacles fixes : quantification des modes observés

- Onde progressive de forme quelconque entre deux obstacles fixes : caractère périodique imposé par la distance L entre les deux points fixes et la célérité V , la période étant $2L/V$.
- Onde stationnaire entre deux obstacles fixes :
 - quantification des modes ;
 - relation $2L = n\lambda$ (n entier) ;
 - justification des fréquences propres $V_S = nV/2L$.

Compétences et savoir-faire exigibles

- Connaître l'existence des modes propres de vibration.
- Savoir qu'il y a quantification des fréquences des modes de vibration : rapport entre les fréquences des harmoniques et celles du fondamental.
- Savoir ce que sont un ventre et un noeud de vibration.
- Savoir qu'une corde pincée ou frappée émet un son composé de fréquences qui sont celles des modes propres de la corde.
- Connaître l'allure de l'onde après réflexion sur une extrémité fixe.
- Savoir comment produire un système d'ondes stationnaires ; application à la détermination d'une longueur d'onde.
- Connaître et exploiter les relations exprimant la quantification des modes : $2L = n\lambda$ (n entier) ; $W = nV/2L$.

Savoir-faire expérimentaux

- *Mesurer une période et déterminer ainsi une fréquence.*
- *Décrire et réaliser une expérience permettant de mesurer la fréquence de vibration d'une corde par stroboscopie et celle du son émis par la corde.*
- *Avec le matériel disponible au laboratoire :*
 - *savoir mettre en évidence les modes propres de vibration d'une corde ;*
 - *savoir réaliser et exploiter une expérience d'ondes stationnaires : mesures de longueur d'onde, d'une célérité, des fréquences propres et influence des paramètres.*

Matériel

1. Oscillations libres d'une corde de guitare

- Une guitare.
- Un microphone avec amplification.
- Un ordinateur avec système d'acquisition.
- Un stroboscope.

2. Oscillations forcées d'une corde de guitare

- Une guitare.
- Un générateur basse fréquence amplifié.
- Un multimètre.
- Un rhéostat.
- Un aimant en U.

3. Réflexion d'une onde sur un obstacle fixe

- Une échelle de perroquet.

Expérimenter

1. Oscillations libres d'une corde de guitare

La première activité a pour objectif d'établir que la fréquence des vibrations d'une corde de guitare est égale à la fréquence du son émis.

Le stroboscope permet d'obtenir la fréquence f_c des vibrations de la corde.

Le stroboscope émet de brefs éclairs à la fréquence f_e .

On éclaire la corde avec le stroboscope et on modifie la fréquence du stroboscope afin d'obtenir l'immobilité apparente de la corde alors qu'elle est en vibration.

Si on ne connaît pas l'ordre de grandeur de la fréquence recherchée, il faut commencer l'expérience à partir de la fréquence f_e des éclairs la plus grande possible puis la diminuer jusqu'à obtenir l'immobilité apparente de la corde. Dans ce cas, les deux fréquences f_e et f_c sont égales.

Si on ne procède pas ainsi, on risque obtenir une immobilité apparente pour une fréquence f_c multiple de la fréquence f_e des éclairs.

Exemple

Si la fréquence de vibration de la corde est :

$$f_c = 82 \text{ Hz},$$

on observera également l'immobilité apparente pour une fréquence des éclairs égale à :

$$\frac{82}{2} = 41 \text{ Hz}.$$

Entre deux éclairs, la corde effectue exactement deux oscillations et semble donc immobile.

On peut effectuer l'acquisition à l'aide d'un microphone électrodynamique dont il faudra amplifier le signal de sortie.

On peut également utiliser un microphone à *electret* plus sensible.

Les signaux acquis à partir de deux microphones différents n'auront pas forcément la même allure. Tout dépend des bandes passantes et des sensibilités des appareils utilisés. Mais les fondamentaux seront bien sûr les mêmes.

Réponses aux questions

1. On observe un fuseau à l'œil nu.

On observe la corde apparemment immobile grâce au stroboscope.

2. Si la guitare est bien accordée, la fréquence de la plus grosse corde est 82 Hz.

3. Le signal n'étant pas sinusoïdal, le son n'est pas pur.

4. La fréquence du son est égale à la fréquence des vibrations.

5. La première fréquence est égale à f_1 , les fréquences suivantes sont des multiples de f_1 .

2. Oscillations forcées d'une corde de guitare

La deuxième activité permet de mettre en évidence les modes de vibration d'une corde.

Il faut utiliser le rhéostat afin que la résistance électrique de l'ensemble corde-rhéostat soit égale à l'impédance du générateur.

Il est nécessaire d'amplifier la tension de sortie du G.B.F. pour réaliser l'expérience.

Les fuseaux ne s'établissent pas immédiatement lorsque la fréquence du courant est correcte.

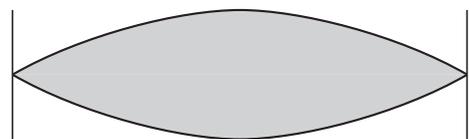
Il faut donc modifier la fréquence du courant très lentement autour de la fréquence de 82 Hz pour la plus grosse corde.

Réponses aux questions

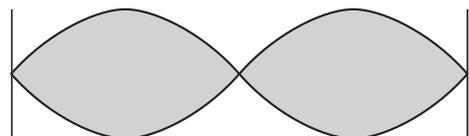
1. La fréquence du courant est égale à la fréquence des vibrations.

2. $f_n = n \cdot f_1$.

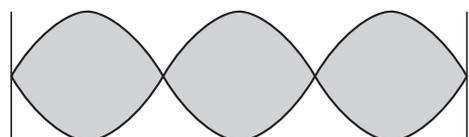
3. • Pour $n = 1$



• Pour $n = 2$



• Pour $n = 3$



3. Réflexion d'une onde sur un obstacle fixe

La troisième activité permet de créer un système d'ondes stationnaires.

Les ondes stationnaires ne sont pas aisées à stabiliser. Il est donc important de les filmer.

Une *webcam* reliée à un ordinateur est un dispositif simple permettant d'obtenir une qualité satisfaisante d'images.

Réponses aux questions

1. Une onde est réfléchiée.
2. Elles sont inversées.
3. Les sens sont opposés.
4. Certains points vibrent avec une amplitude importante, d'autres sont immobiles.
On n'observe plus la propagation de l'onde, d'où le terme d'onde stationnaire.
5. L'extrémité libre est un ventre de vibration.

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

1. Célérité des ondes : $25,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (d.).

$$V = \sqrt{\frac{F}{\mu}} = \sqrt{\frac{80 \times 10^{-3} \times 9,8}{1,20 \times 10^{-3}}} = 25,6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

2. Fréquence du son émis : $41,7 \text{ Hz}$ (c.).

La corde vibre à la fréquence de son fondamental.

La longueur d'onde est $2,40 \text{ m}$ et la fréquence est liée à la longueur d'onde par la relation :

$$f = \frac{V}{\lambda} = \frac{100}{2,4} = 41,7 \text{ Hz.}$$

3. Longueur d'onde de l'onde stationnaire : $1,00 \text{ m}$ (b.).

La relation $L = n \cdot \frac{\lambda}{2}$ permet de déterminer la longueur d'onde.

L est la longueur de la corde et n le nombre de fuseaux.

$$\lambda = \frac{2L}{n} = \frac{2 \times 1,50}{3} = 1,00 \text{ m.}$$

4. Fréquence du son émis : 220 Hz (b.).

La relation $\lambda = \frac{2L}{n}$ montre que, si la longueur d'une corde est divisée par deux, la longueur d'onde l'est également et donc la fréquence est multipliée par deux.

5. Fréquence du fondamental : 100 Hz (a.).

La relation $f_k = k \cdot f_1$ permet d'obtenir la fréquence du fondamental f_1 , k étant le nombre de fuseaux.

$$f_1 = \frac{f_k}{k} = \frac{300}{3} = 100 \text{ Hz.}$$

6. Proposition exacte : a.

Utiliser les acquis

7. 1. $f = 200 \text{ Hz}$.

2. $L = \frac{\lambda}{2}$.

3. $\lambda = \frac{V}{f}$.

4. $V = \lambda f = 2L \cdot f$ et $V = \sqrt{\frac{F}{\mu}}$, donc :

$$F = \mu \cdot V^2 = 4\mu \cdot L^2 \cdot f^2.$$

Valeur numérique de la tension de la corde pour qu'elle émette un son : $F = 30 \text{ N}$.

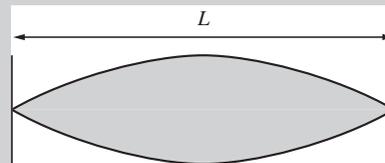
5. Si F diminue, V diminue, λ reste constant et donc f diminue : le son devient plus grave.

8. 1. Le mode de vibration est le fondamental.

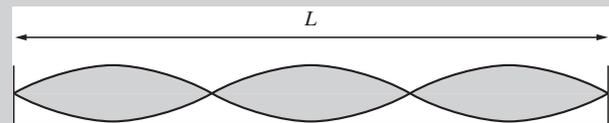
On observe un fuseau.

2. $L = \frac{\lambda}{2}$ et $\lambda = \frac{V}{f_1}$, donc $V = 2L \cdot f_1$.

Célérité de $V \approx 106 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.



3. Les autres modes de vibration sont les harmoniques. On observe trois fuseaux pour l'harmonique de rang 3.



9. 1. a. Les cordes épaisses produisent un son grave, les cordes fines un son aigu, la corde 1 correspond à mi_4 , la corde 2 à la_3 , la corde 3 à $ré_3$ et la corde 4 à sol_2 .

b. $V = \sqrt{\frac{F}{\mu}}$.

$$V = \sqrt{\frac{245}{2,9 \times 10^{-3}}} = 291 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

2. a. $f_k = \frac{k \cdot V}{2L}$.

b. $f_1 = \frac{V}{2L}$.

Fréquence de la corde :

$$f_1 = \frac{291}{2 \times 0,33} = 441 \text{ Hz.}$$

3. a. $5T = 11,4 \text{ ms}$, donc $T = 2,28 \text{ ms}$.

b. $f_1 = \frac{1}{T}$.

$$f_1 = \frac{1}{2,28 \times 10^{-3}} = 439 \text{ Hz.}$$

La fréquence du mode fondamental est la fréquence du son.

4. a. La fréquence du fondamental correspond au premier pic du *document 3*, page 78. On vérifie approximativement la valeur obtenue à la *question 3. b.*

b. On détermine la valeur des harmoniques par le calcul et on vérifie graphiquement.

- Harmonique de rang 2 : $439 \times 2 = 878$ Hz.
- Harmonique de rang 3 : $439 \times 3 = 1\,317$ Hz.
- Harmonique de rang 4 : $439 \times 4 = 1\,756$ Hz.

10. A. 1. a. Un ventre et deux nœuds.

2. a. et c. De l'harmonique d'ordre 1 et du mode fondamental.

3. b. Deux fuseaux d'amplitudes importantes.

4. a. $n\lambda = 2L$.

5. c. $441 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

B. 1. b. Augmenter le niveau sonore du son.

2. a. Tendrer davantage la corde.

11. 1. Le système d'ondes se nomme « ondes stationnaires ».

2. a. $L = \frac{\lambda}{2}$, donc $\lambda = 2,0 \text{ m}$.

b. $\lambda = \frac{V}{f}$, donc :

$$V = \lambda \cdot f = 2,0 \times 50 = 100 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

c. $V = \sqrt{\frac{T}{\mu}}$, donc :

$$\mu = \frac{T}{V^2} = \frac{2 \times 10}{100^2} = 0,0021 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-1}.$$

$\mu = \frac{m}{L}$, donc :

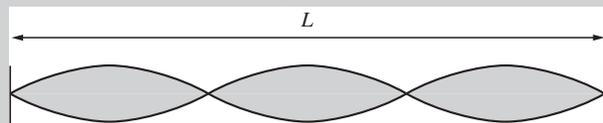
$$m = \mu \cdot L = 0,002 \times 1,0 = 0,002 \text{ kg}.$$

3. a. Pour obtenir plusieurs fuseaux, il faut diminuer la longueur d'onde.

La relation $\lambda = \frac{V}{f}$ montre que si la longueur d'onde diminue, la vitesse des ondes doit diminuer également.

Or $V = \sqrt{\frac{T}{\mu}}$, donc T doit diminuer et la masse M également.

b. Un exemple permet d'observer que le point au milieu de la corde correspond à un ventre.



$$\begin{aligned} \mathbf{4. a.} \quad V' &= \sqrt{\frac{T'}{\mu}} = \sqrt{\frac{T}{4\mu}} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{T}{\mu}} = \frac{1}{2} \cdot V \\ &= 50 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}. \end{aligned}$$

$$\mathbf{b.} \quad \lambda' = \frac{V'}{f} = \frac{50}{50} = 1 \text{ m}.$$

$$\mathbf{c.} \quad L = n \cdot \frac{\lambda}{2}, \text{ donc } n = \frac{2L}{\lambda} = \frac{2 \times 1,0}{1} = 2.$$

On observe deux fuseaux.

d. Les fuseaux seront bien visibles si l'amplitude de vibration est grande. Il faut que l'aimant soit placé au niveau d'un ventre. C'est-à-dire à 25 cm ou à 75 cm d'une extrémité de la corde.

12. A. 1. Les modes de vibration de la corde s'appellent modes propres.

2. a. On observe un fuseau.

$$\mathbf{b.} \quad \lambda_1 = 2L = 2 \times 69 = 138 \text{ cm}.$$

3. a. Une période T correspond à quatre divisions.

$$T = 4 \times 2,5 = 10 \text{ ms}.$$

$$f_1 = \frac{1}{T} = \frac{1}{1 \times 10^{-2}} = 100 \text{ Hz}.$$

b. La fréquence est associée à la hauteur d'un son.

4. On diminue progressivement la fréquence f_c des éclairs du stroboscope jusqu'à obtenir l'immobilité apparente de la corde. La fréquence des vibrations est alors égale à la fréquence des éclairs.

5. $\lambda_1 = 1,39 \text{ m}$ et $f_1 = 100 \text{ Hz}$.

$$\lambda_1 = \frac{V}{f_1}, \text{ donc :}$$

$$V = \lambda_1 \cdot f_1 = 1,38 \times 100 = 138 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

6. a. $f_2 = 2f_1$ et $f_3 = 3f_1$.

b. Pic correspondant au mode fondamental : (a).

Pic correspondant à f_2 : (b).

Pic correspondant à f_3 : (c).

7. $f' = 2f_1$.

B. 1. La période est toujours de 10 ms, donc la hauteur du son n'a pas été modifiée.

2. Les deux signaux ont même période mais des allures différentes, donc le timbre a été modifié.

c. La fréquence du fondamental est maintenant de 200 Hz donc la hauteur du son a été modifiée.

Bibliographie

- *Acoustique et Musique*, E. Leipp, Masson, 1976.
- *Histoire de l'acoustique musicale*, S. Donval, Éd. Fuzeau, 2006.

Instruments à vent

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :

B : Produire des sons, écouter (5 séquences de 2 heures).

Activités

- Présentation d'instruments de musique à vent.
- Recherche à partir de mots associés aux instruments de musique (caisse de résonance, colonne d'air, membrane de tambour, anche, biseau, cloche de carillon...).
- Étude expérimentale de la mise en vibration d'une colonne d'air à l'aide d'un haut-parleur et d'un tube : écoute à l'oreille des fréquences favorisées ; influence de la longueur de la colonne.
- Introduction de l'onde stationnaire par une simulation informatique permettant de visualiser indépendamment les ondes incidente, réfléchie et stationnaire.
- Utilisation d'un G.B.F et de l'oscilloscope pour détecter des nœuds et ventres de pression dans une colonne d'air avec un micro à électret.

Contenus

1. Production d'un son par un instrument

Système mécanique vibrant associé à un système assurant le couplage avec l'air :

- illustration par un système simple ;
- cas de quelques instruments réels.

2. Modes de vibrations

2.2 Vibration d'une colonne d'air

- Mise en évidence des modes propres de vibration par excitation sinusoïdale.

- Modèle simplifié d'excitation d'une colonne d'air par une anche ou un biseau : sélection des fréquences émises par la longueur de la colonne d'air.

3. Interprétation ondulatoire

3.1 Réflexion sur un obstacle fixe unique

- Observation de la réflexion d'une onde progressive sur un obstacle fixe ; interprétation qualitative de la forme de l'onde réfléchie.

- Cas d'une onde progressive sinusoïdale incidente.

- Onde stationnaire : superposition de l'onde incidente sinusoïdale et de l'onde réfléchie sur un obstacle fixe.

3.2 Réflexion sur deux obstacles fixes : quantification des modes observés

- Onde progressive de forme quelconque entre deux obstacles fixes : caractère périodique imposé par la distance L entre les deux points fixes et la célérité v , la période étant $\frac{2L}{v}$.

- Onde stationnaire entre deux obstacles fixes :

- quantification des modes ;
- relation $2L = n\lambda$ (n entier) ;

- justification des fréquences propres $f_n = \frac{nV}{2L}$.

3.3 Transposition à une colonne d'air excitée par un haut-parleur

Observation qualitative du phénomène.

Compétences et savoir-faire exigibles

- Savoir que pour qu'un instrument de musique produise un son il doit remplir deux fonctions – vibrer et émettre – et que dans de nombreux cas d'instruments réels ces fonctions sont indissociables.
- Connaître l'existence des modes propres de vibration.

- Savoir qu'il y a quantification des fréquences des modes de vibration : rapport entre les fréquences des harmoniques et celles du fondamental.
- Savoir ce que sont un ventre et un nœud de vibration.
- Savoir qu'une colonne d'air possède des modes de vibrations dont les fréquences sont liées à sa longueur.
- Savoir comment produire un système d'ondes stationnaires ; application à la détermination d'une longueur d'onde.
- Connaître et exploiter les relations exprimant la quantification des modes : $2L = n\lambda$ (n entier) ;

$$f_n = \frac{nV}{2L}$$

Savoir-faire expérimentaux

- Mesurer une période et déterminer ainsi une fréquence.
- Avec le matériel disponible au laboratoire savoir mettre en évidence les modes propres de vibration d'une colonne d'air ; savoir réaliser et exploiter une expérience d'ondes stationnaires :
 - mesure de longueur d'onde,
 - mesure d'une célérité,
 - mesure des fréquences propres,
 - influence des paramètres.

Matériel

1. Étude d'une flûte à bec

- Une flûte à bec, type soprano.
- Un microphone relié à un système d'acquisition.
- Un logiciel capable de réaliser une analyse de FOURIER.

2. Vibration d'un tuyau d'air excité par un haut-parleur

- Des tubes d'assez gros diamètre et de longueurs différentes.
- Un haut-parleur.
- Un G.B.F.
- Un microphone de type électret.
- Un oscilloscope.
- Des fils de connexion.

Expérimenter

1. Étude d'une flûte à bec

Réponses aux questions

1. Le son produit par la flûte à bec n'est pas pur, car le spectre de l'analyse de FOURIER donne deux harmoniques.
2. Valeur de la fréquence du son produit : $f_1 = 880$ Hz.
3. La note produite correspond au la_4 .
4. Nouvelle valeur de la fréquence : $f_2 = 784$ Hz correspondant au sol_4 .

5. Le rapport vaut 0,89.

6. $d_3 = 14,1$ cm et $d_4 = 15,9$ cm ; le rapport des distances vaut 0,89, il correspond au rapport des fréquences.

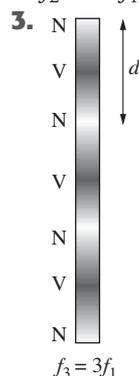
2. Vibration d'un tuyau d'air excité par un haut-parleur

Réponses aux questions

1. Fréquences pour lesquelles le son est plus fort :

$$f_1 = 338 \text{ Hz} ; f_2 = 677 \text{ Hz} ; f_3 = 1015 \text{ Hz} ; \dots$$

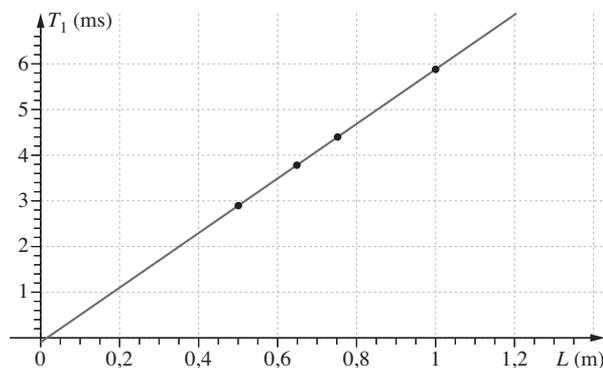
2. $f_2 = 2f_1$; $f_3 = 3f_1$; ...



$$\text{Avec } d = \frac{\lambda}{2} = 16,7 \text{ cm.}$$

4. et 5. Calcul de la longueur d'onde :

$$\lambda = \frac{V}{f} = 33 \text{ cm}, \quad \text{d'où } d = \frac{\lambda}{2}.$$



6. La modélisation permet de trouver

$$T_1 = 6 \times 10^{-3} L,$$

soit $L = \frac{167}{f_1}$; on retrouve bien la relation :

$$f_1 = \frac{V}{2 \cdot L}.$$

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

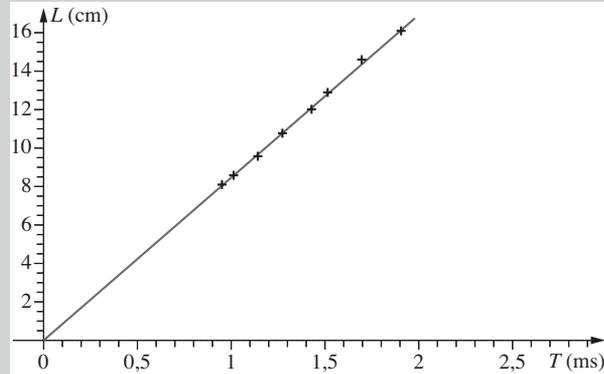
1. Plus petite fréquence : 197 Hz (b.).
2. Vitesse du son dans l'air : $330 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (a.).
3. Sa hauteur augmente (b.).

Utiliser les acquis

4. 1. a. *Système vibrant* : l'air se heurte sur le bord du tube. *Résonateur* : colonne d'air contenue dans le tube.

b. En changeant de tube, le musicien modifie la longueur de la colonne d'air.

2. a.



b. T est proportionnel à L . Le coefficient directeur de la droite est de $85 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

3. a. Pour un tube, dont l'une des extrémités est fermée, on trouve $d = \frac{\lambda}{4}$.

b.



$L = (2n - 1) \cdot d$ avec n entier naturel non nul.

c. $f_n = (2n - 1) \cdot \frac{V}{4L}$.

d. Pour le mode fondamental :

$$n = 1, \text{ soit } f_1 = \frac{V}{4L}.$$

4. $L = \frac{V}{4f}$, soit $L = \frac{V}{4} \cdot T$, or :

$$\frac{340}{4} = 85 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

5. 1. Les ondes sonores sont des ondes longitudinales : en effet, la direction de la perturbation est la même que la direction de la propagation de l'onde.

2. Dans le cas d'un bourdon, pour le mode fondamental, $L = \frac{\lambda_1}{4}$, car il y a un quart de longueur d'onde entre un ventre et un nœud consécutifs.

3. L'expression de la vitesse de propagation de l'onde donne

$$V = \frac{\lambda}{T}, \text{ soit } f = \frac{V}{\lambda}; \text{ on trouve donc } f_1 = \frac{V}{4L}.$$

4. a. On trouve $T_1 = 15 \text{ ms}$ soit $f_1 = 66,7 \text{ Hz}$ correspondant à un son grave.

b. $L = 128 \text{ cm}$, soit environ 4 pieds.

5. Sa longueur devrait être double, soit 2,56 m.

6. $I_1 = 10^{-4,8} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$
et $I_2 = 10^{-4,5} \text{ W} \cdot \text{m}^{-2}$.

7. On trouve un niveau sonore de 77 dB.

6. 1. a. Le *système vibrant* est le diapason.

Le *résonateur* est la colonne d'air comprise entre le haut du tube et le niveau d'eau.

b. Lorsque la colonne d'air entre en résonance avec le diapason on perçoit un son plus intense.

2. La fréquence correspondant au la_3 est $f = 440 \text{ Hz}$.

3. a. $d = \frac{\lambda}{4}$.

b.



$L = (2n - 1) \cdot d$ avec n entier naturel non nul.

c. $L = (2n - 1) \frac{\lambda}{4}$, avec $\lambda = \frac{V}{f}$.

4. $L = (2n - 1) \frac{V}{4f}$.

• Pour $n = 1$, on trouve $L = \frac{V}{4f}$, soit :

$$V = 4fL = 345 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

• Pour $n = 2$, on trouve $L = \frac{3V}{4f}$, soit :

$$V = \frac{4fL}{3} = 345 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

Etc.

7. A. 1. *Zones jaunes* : nœuds de pression.
Zones bleues : ventres de pression.

2. La relation est $D = \frac{\lambda}{2}$.

3. a. $L = D$; **b.** $L = 2D$; **c.** $L = 3D$.

4. $L = n \frac{\lambda}{2}$, avec $\lambda = \frac{V}{f} \Leftrightarrow f_n = n \frac{V}{2L}$.

B. 1. Valeur de la fréquence du fondamental :

$$f_1 = \frac{V}{2L} = \frac{V_0 \sqrt{(1 + \alpha \theta)}}{2L}.$$

2. Si θ augmente, V augmente, donc le son devient plus aigu.

3. Variation de fréquence :

$$f_{15} = \frac{V_{15}}{2L} = \frac{331 \sqrt{1 + \frac{15}{273}}}{2 \times 2,6} = 65,38 \text{ Hz}.$$

$$f_{20} = \frac{V_{20}}{2L} = \frac{331 \sqrt{1 + \frac{20}{273}}}{2 \times 2,6} = 65,94 \text{ Hz},$$

soit une augmentation de 0,56 Hz.

8. A. 1. L'onde effectue un aller-retour, elle parcourt la distance $2L$ et ce pendant une durée T_n .

$$V = \frac{2L}{n \cdot T_n}, \text{ soit } T_n = \frac{2L}{n \cdot V}.$$

$$2. T_1 = \frac{2L}{V}.$$

3. $T_1 = n \cdot T_n$; il s'agit d'une onde stationnaire.

4. D'après l'énoncé de la question 3 :

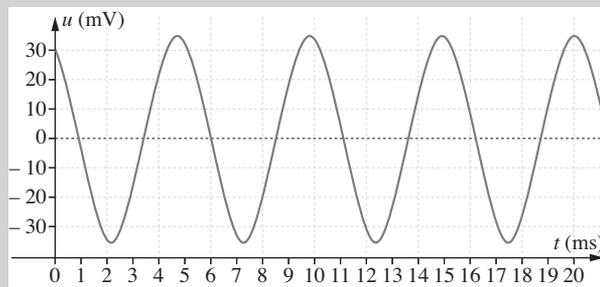
$$T_1 = n \cdot T_n \Leftrightarrow \frac{2L}{V} = n \cdot \frac{\lambda}{V} \Leftrightarrow \lambda = \frac{2L}{n}.$$

$$5. \lambda = \frac{V}{f_n} \Leftrightarrow \frac{2L}{n} = \frac{V}{f_n}.$$

B. 1. Pour qu'un instrument de musique produise un son il doit remplir deux fonctions :

- vibrer (ici : excitateur) ;
- émettre (caisse de résonance, ici : tube d'air).

2. $4T_1 = 15,3 \text{ ms}$.



$$T_1 = 5,1 \text{ ms} = 5,1 \times 10^{-3} \text{ s}.$$

$$f_1 = \frac{1}{T_1} = 196 \text{ Hz}.$$

3. Valeur de la vitesse de propagation :

$$\frac{2L}{n} = \frac{V}{f_n}.$$

La fréquence fondamentale est notée f_1 , la longueur du tube est L_1 et $n = 1$.

$$V = \frac{2L_1}{1} \times f_1 ; \quad V = 2 \times 0,864 \times 196.$$

$$V = 339 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

C. 1. a. $T_2 = 3,1 \times 10^{-3} \text{ s}$.

$$f_2 = \frac{1}{T_2}$$

$$f_2 = 3,2 \times 10^2 \text{ Hz}.$$

b. Le tube doit être plus court car le son est plus aigu ($f_2 > f_1$).

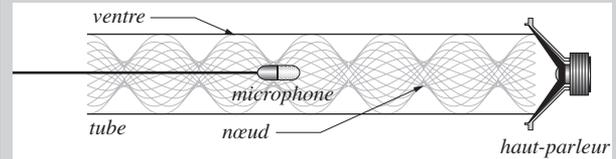
2. Résultat établi au **A. 5** : $\frac{2L}{n} = \frac{V}{f_n}$.

La fréquence fondamentale du tube plus court est notée f_2 , sa longueur est L_2 et $n = 1$, soit :

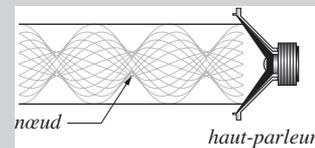
$$L_2 = \frac{V}{2f_2}.$$

La vitesse de propagation de l'onde dans le tube n'a pas changé, elle vaut $V = 2L_1 \cdot f_1 = 339 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Cela conduit à $L_2 = 53 \text{ cm}$.

D.



Allure de la colonne pour le mode de vibration correspondant à l'harmonique de rang 6

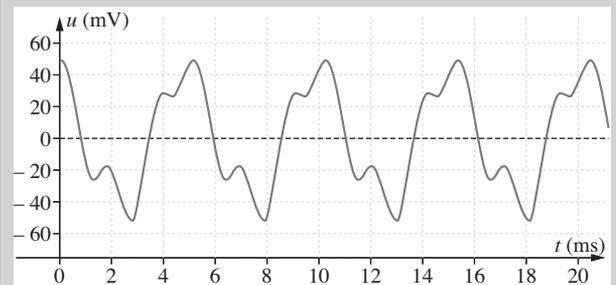


Allure de la colonne pour le mode de vibration correspondant à l'harmonique de rang 3

E. 1. Le timbre d'un son dépend de la présence des harmoniques, mais aussi des transitoires d'attaque et d'extinction.

2. **a.** La hauteur d'un son est la qualité physiologique qui distingue un son aigu d'un son grave. Elle est caractérisée par la fréquence de la note fondamentale.

b. $T_1' = 5,1 \text{ ms}$ et $f_1' = 196 \text{ Hz}$.



3. Les deux sons ont même hauteur.

Les deux instruments jouent la même note : un sol_2 .

Bibliographie

REVUES

- « Instruments à vent », *Encyclopædia Universalis*.
- *Bup*, n° 849, décembre 2002.

Transmission d'informations par ondes électromagnétiques

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :

*C : Produire des signaux, communiquer
(4 séquences de 2 heures)*

Activités

- Présentation de divers modes de transmission d'informations. Aspect historique et techniques actuelles.
- Exemples de phénomènes physiques permettant de détecter des ondes électromagnétiques : écran fluorescent, plaque photo, œil, antenne.
- Observation d'un fil conducteur connecté sur une entrée de l'oscilloscope qui fournit un signal confus, nécessitant un traitement pour le décoder.
- Réalisation de la transmission d'un signal de fréquence sonore par un faisceau lumineux.
- Visualisation du signal émis par une télécommande infrarouge.
- Obtention d'une tension électrique modulée en amplitude à partir d'un multiplicateur ; visualisation à l'oscilloscope de tensions pertinentes.
- Visualisation à l'oscilloscope, par la méthode dite « du trapèze », de la qualité de la modulation.
- Utilisation d'un analyseur de fréquence ou d'un système d'acquisition et d'un logiciel adaptés dans le cas d'un signal modulant sinusoïdal.

Contenus

1. Les ondes électromagnétiques, support de choix pour transmettre des informations

1.1 Transmission des informations

À travers divers exemples montrer que la transmission simultanée de plusieurs informations nécessite un

« canal » affecté à chacune d'elles. Intérêt de l'utilisation d'une onde : transport à grande distance d'un signal, contenant l'information sans transport de matière mais avec transport d'énergie.

1.2 Les ondes électromagnétiques

- Propagation d'une onde électromagnétique dans le vide et dans de nombreux milieux matériels...
- Classement des ondes électromagnétiques selon la fréquence et la longueur d'onde dans le vide.
- Rôle d'une antenne émettrice (création d'une onde électromagnétique), d'une antenne réceptrice (obtention d'un signal électrique à partir d'une onde électromagnétique).

1.3 Modulation d'une tension sinusoïdale

- Information et modulation.
- Expression mathématique d'une tension sinusoïdale :

$$u(t) = U_{\max} \cos(2\pi ft + \phi_0)$$
- Paramètres pouvant être modulés : amplitude, fréquence et/ou phase.

2. Modulation d'amplitude

2.1 Principe de la modulation d'amplitude

- Tension modulée en amplitude : tension dont l'amplitude est fonction affine de la tension modulante.
- Un exemple de réalisation d'une modulation d'amplitude.
- Notion de surmodulation.
- Choix de la fréquence du signal à moduler en fonction des fréquences caractéristiques du signal modulant.

Compétences et savoir-faire exigibles

- Savoir que la lumière fait partie des ondes électromagnétiques et correspond à un domaine restreint de fréquences.

- Savoir que pour une antenne émettrice, l'onde électromagnétique émise a la même fréquence que celle du signal électrique qui lui est transmis.
- Savoir que dans une antenne réceptrice, l'onde électromagnétique engendre un signal électrique de même fréquence.
- Reconnaître les différents paramètres de l'expression d'une tension sinusoïdale : amplitude, fréquence et/ou phase.
- Savoir que réaliser une modulation d'amplitude c'est rendre l'amplitude du signal modulé fonction affine de la tension modulante.
- Connaître les conditions à remplir pour éviter la surmodulation.
- Dans le cas d'une tension modulante sinusoïdale de fréquence f_S , savoir que la tension modulée est la somme de trois tensions sinusoïdales de fréquences $f_P - f_S$, f_P , $f_P + f_S$, f_P étant la fréquence du signal qui a été modulé.

Savoir-faire expérimentaux

- Savoir observer, avec un oscilloscope, le signal d'un fil conducteur connecté à une des entrées.
- Savoir transmettre un signal de fréquence sonore par un faisceau lumineux.
- Réaliser un montage de modulation d'amplitude à partir d'un schéma.
- Choisir des tensions permettant une modulation de bonne qualité ; savoir visualiser les tensions pertinentes.

Matériel

1. Transmission de l'information par ondes lumineuses

- Un générateur de mélodie avec son alimentation.
- Un haut-parleur.
- Une DEL haute luminosité.
- Deux résistances (1 k Ω et 330 Ω).
- Un phototransistor.
- Une alimentation continue 5 V.
- Un voltmètre et un oscilloscope.
- Un amplificateur B.F.
- Une fibre optique adaptée à la DEL et au phototransistor (kit de connexion).
- Des fils de connexion et une plaquette de montage.

2. Transmission d'ondes hertziennes

- Un G.B.F. et un oscilloscope.
- Des supports verticaux pour tenir les fils.
- Des fils de connexion.

3. Modélisation mathématique d'une tension alternative sinusoïdale

- Un G.B.F.
- Un système informatisé d'acquisition.
- Des fils de connexion.

4. Création d'un signal radio

- Deux G.B.F.
- Un générateur de mélodie.
- Un circuit multiplieur avec alimentation.
- Un récepteur radio grandes ondes.
- Un système informatisé d'acquisition.
- Des fils de connexion et une plaquette de montage.

Expérimenter

1. Transmission de l'information par ondes lumineuses

L'objectif est de montrer qu'une information peut être transmise par une onde électromagnétique. On utilise pour cela un générateur de mélodie qui produit, sous la forme d'un signal électrique, l'information à transmettre. Une DEL permet de convertir cette information en un signal lumineux qui se propage. Un phototransistor joue le rôle de récepteur. Il permet de retrouver l'information sous la forme d'un signal électrique.

Une fibre optique permet ensuite de guider le signal lumineux. Cela rend possible la transmission de l'information sur une plus grande distance, car le faisceau lumineux se propage alors uniquement dans la direction de la fibre.

Réponses aux questions

1. Le haut-parleur convertit le signal électrique qu'il reçoit en signal sonore.
2. **a.** Lorsque le phototransistor est éclairé, la tension aux bornes du conducteur ohmique est de 5 V.
b. Lorsque le phototransistor est dans l'obscurité, la tension aux bornes du conducteur ohmique est nulle.
3. Lorsque le phototransistor est éclairé par intermittence, la tension aux bornes du conducteur ohmique varie entre 0 et 5 V, au même rythme que l'intermittence de l'éclairage.
4. Les signaux reçus ont la même fréquence que les signaux émis.
5. La diode électroluminescente et le phototransistor doivent être face à face pour que le phototransistor détecte les variations de la diode électroluminescente.
6. L'intérêt d'une fibre optique est d'assurer le guidage de la lumière de l'émetteur jusqu'au récepteur.

2. Transmission d'ondes hertziennes

Cette partie illustre le principe des antennes. L'objectif principal est de montrer que le signal obtenu du côté du récepteur a la même fréquence que celui utilisé du côté de l'émetteur.

On montre aussi que les ondes de haute fréquence (pour nous, celles proches de 100 kHz) se propagent mieux que les ondes dont les fréquences sont proches de celles des sons audibles (de l'ordre de 1 kHz).

Réponses aux questions

- a.**, **b.** et **c.** La période et la fréquence du signal reçu sont les mêmes que celles du signal émis.
- d.** L'amplitude du signal reçu est de quelques centaines de mV.
- a.** et **b.** La période et la fréquence du signal reçu sont les mêmes que celles du signal émis.
- c.** L'amplitude du signal reçu est de quelques mV.
- La réception est de meilleure qualité lorsque la fréquence du signal est de 50 kHz que lorsqu'elle est de 500 Hz.

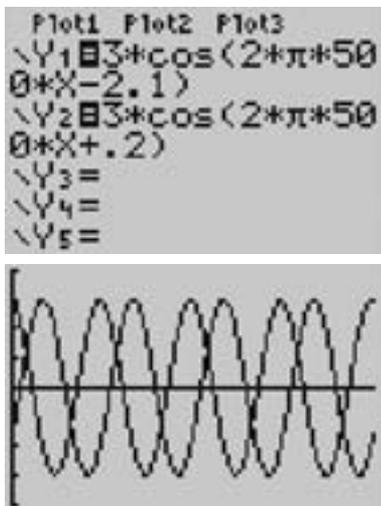
3. Modélisation mathématique d'une tension alternative sinusoïdale

Cette partie utilise les possibilités des systèmes informatiques pour modéliser un signal sinusoïdal produit par un G.B.F. Cela permet à l'élève de comprendre la signification des différents termes qui interviennent dans l'expression mathématique d'une telle tension. Il faut, dans cette partie, que l'acquisition se lance « au clavier », sans seuil ni sens particulier de déclenchement. Si un seuil et un sens de déclenchement sont utilisés on ne peut pas mettre en évidence l'influence de ϕ_0 .

Réponses aux questions

- La période est $T = 2 \text{ ms}$.
- Pour afficher quatre périodes, la durée d'acquisition doit être de 8 ms.
- Lors des diverses acquisitions, la période, la fréquence et l'amplitude du signal sont les mêmes.
- Le paramètre ϕ_0 dépend de la valeur de la tension et de son sens de variation lors du lancement de l'acquisition.

Cette partie peut aussi être traitée avec une calculatrice graphique. On obtient alors des écrans comme ceux représentés ci-dessous.

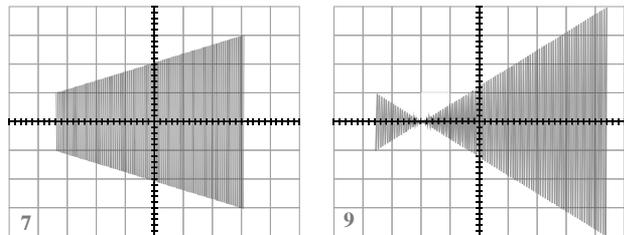


4. Création d'un signal radio

La modulation est abordée dans cette partie. L'utilisation d'un multiplieur et de deux G.B.F. permet de bien faire comprendre la modulation. Un récepteur radio accordé sur la fréquence de la porteuse permet de donner du sens à cette expérience. Il ne faut pas oublier l'alimentation du multiplieur.

Réponses aux questions

- et **2.** La fréquence affichée par le récepteur radio est la même que celle du G.B.F.2.
- La forme de l'enveloppe du signal u_s est la même que la forme du signal u_1 .
La période et la fréquence de cette enveloppe sont aussi les mêmes que celles de u_1 .
- Le signal u_s présente des variations très rapides qui ont la même période et la même fréquence que le signal u_2 .
- Lors de la réalisation du spectre en fréquence, il est conseillé, quand le logiciel le permet, d'isoler une période du signal. Le spectre comporte trois pics. Le pic central est le plus haut. Les fréquences affichées sont 1 800 Hz, 2 000 Hz et 2 200 Hz.
- Les fréquences affichées sont $F - f$, F et $F + f$.
- En mode XY la figure obtenue a la forme d'un trapèze.
- Lorsque l'on supprime U_0 , la forme de l'enveloppe du signal u_s n'est plus la même que la forme du signal u_1 : la modulation n'est pas satisfaisante.
La tension de décalage U_0 doit être supérieure à l'amplitude de la tension modulante pour que la modulation soit satisfaisante.
- Lorsque la modulation n'est pas satisfaisante, la figure obtenue en mode XY est composée de deux triangles opposés par le sommet.



Corrigés des exercices

S'autoévaluer

- Propositions exactes : **b.**, **c.** et **d.**
- Proposition exacte : **d.**
- Proposition exacte : **b.**
- Propositions exactes : **a.**, **c.** et **d.**

Le taux de modulation est $m = \frac{U_{1\max}}{U_0}$.

Il y a surmodulation si la tension de décalage est inférieure à l'amplitude de la tension modulante.

Lorsque la modulation est satisfaisante (absence de surmodulation) le spectre en fréquence de la tension modulée est composé de trois pics dont les fréquences sont $F - f$, F et $F + f$ avec $F \gg f$.

Utiliser les acquis

5. 1. U_{\max} est l'amplitude (variation autour de la valeur moyenne) ; f est la fréquence.

Φ_0 est la phase à la date $t = 0$ (phase à l'origine).

U_0 est la tension de décalage ou valeur moyenne de la tension. Sur certains générateurs ce réglage est noté « offset ».

2. $T = 2,0$ ms, donc $f = 500$ Hz.

$U_0 = 3$ V (valeur moyenne).

$U_{\max} = 2$ V (variations autour de la moyenne).

3. a. $u_S(0) = 5$ V.

b. À la date $t = 0$: $u_S(0) = U_{\max} \cos(\Phi_0) + U_0$.

c. À partir des résultats précédents, il vient :

$2 \cos(\Phi_0) + 3 = 5$, donc $\cos(\Phi_0) = 1$ et alors $\Phi_0 = 0$.

4. L'expression numérique de la tension u_S en fonction du temps est donc :

$$u_S(t) = 2 \cos(2\pi 500 \cdot t) + 3.$$

6. 1. Le phénomène mis en évidence sur l'*oscillogramme* 1 (page 101) est une modulation d'amplitude. Cette modulation est de bonne qualité, car les enveloppes de la tension modulée ne changent pas de signe au cours du temps.

2. L'*oscillogramme* 1 permet de visualiser la modulation sur plusieurs périodes de la tension modulante. L'*oscillogramme* 2 permet de visualiser l'évolution de l'amplitude de la porteuse dont la fréquence est grande devant celle de la tension modulante. La largeur de l'écran de l'*oscillogramme* 1 correspond donc à une durée supérieure à celle de l'*oscillogramme* 2.

Oscillogramme 1 : $0,1$ ms \cdot div⁻¹.

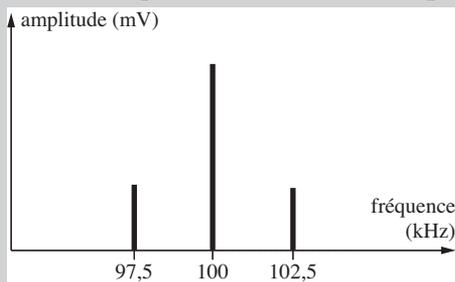
Oscillogramme 2 : 10 μ s \cdot div⁻¹.

3. a. $T_P = 10$ μ s, donc $f_P = 100$ kHz.

b. $T_S = 0,4$ ms, donc $f_S = 2,5$ kHz.

4. Le spectre en fréquence comportera trois pics de fréquences : 97,5 kHz, 100 kHz et 102,5 kHz.

La modulation étant de bonne qualité (absence de surmodulation), le pic de fréquence F a une amplitude plus de deux fois supérieure à celles des autres pics.



7. 1. a. La période du signal enregistré est $T = 4$ ms. Celle du son est la même. Donc :

$$f_{\text{son}} = 250 \text{ Hz.}$$

b. La tension correspondant au micro seul est u_S . Elle n'a pas de composante continue.

Celle obtenue après l'ajout de E est u_1 . Elle est décalée de 3 V par rapport à la précédente.

c. La valeur de la tension continue positive ajoutée à u_S est donc $E = 3$ V.

2. a. La tension produite par le G.B.F. sera la porteuse.

b. Pour la porteuse, on détermine, à partir du *document* 2 :

$T_P = 50$ μ s, donc :

$$f_P = 20 \text{ kHz} \quad \text{et} \quad U_P = 4 \text{ V.}$$

3. a. Le multiplieur réalise la multiplication de tensions appliquées sur ses entrées.

La tension obtenue est de la forme $k \times u_1 \times u_p$.

Les valeurs maximales des tensions u_1 et u_p sont respectivement proches de 5 V et 4 V.

Celle de la tension modulée est de 2 V. Cela conduit à $k = 0,1$.

b. La modulation est satisfaisante, car la tension modulante est toujours positive (*Doc. 1*, page 102). Cela est confirmé par le *document* 3 (page 102) sur lequel on observe que l'enveloppe positive de la tension modulée suit les variations de la tension modulante.

c. L'utilisation du générateur continu permet d'avoir une tension modulante toujours positive. Cela évite la surmodulation.

4. a. L'antenne permet de transformer un signal électrique en onde électromagnétique.

b. L'amplificateur permet d'obtenir un signal électrique d'amplitude plus grande et donc des ondes électromagnétiques de plus grande amplitude.

8. 1. a. La tension modulante est la tension de basse fréquence décalée de U_0 : $u'(t)$.

b. La porteuse est la tension de haute fréquence u_2 .

2. a. La tension u_S est le produit des tension précédentes et du coefficient k :

$$u_S(t) = k \cdot u'(t) \cdot u_2(t).$$

$$\mathbf{b.} \quad u_S(t) = 0,1 \times (4 + 3 \cos(2\pi \cdot 100t)) \times 2 \cdot \cos(2\pi \cdot 1000t).$$

$$u_S(t) = 0,8 \cdot \cos(2\pi \cdot 1000 \cdot t) + 0,6 \cdot \cos(2\pi \cdot 100 \cdot t) \cdot \cos(2\pi \cdot 1000 \cdot t).$$

Le produit de deux cosinus s'écrit :

$$\cos a \cdot \cos b = 0,5 (\cos(a+b) + \cos(a-b)).$$

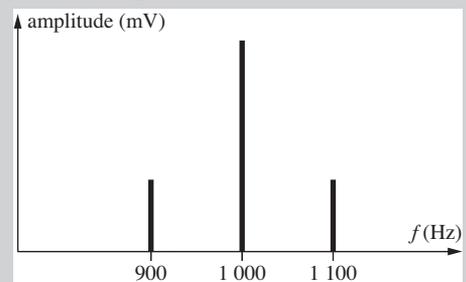
Avec cela il vient :

$$u_S(t) = 0,3 \cos(2\pi \cdot (1000 - 100) \cdot t) + 0,8 \cos(2\pi \cdot 1000t) + 0,3 \cos(2\pi \cdot (1000 + 100) \cdot t).$$

c. u_S est la somme de trois fonctions sinusoïdales de fréquence :

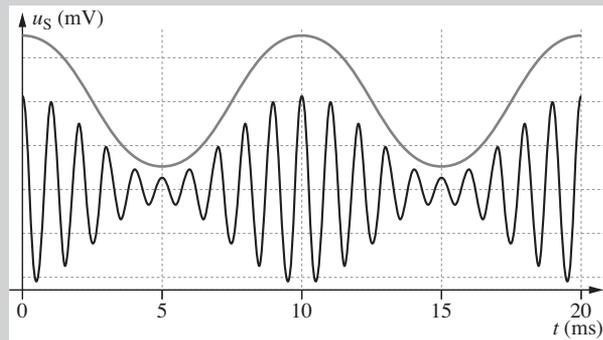
$1000 - 100 = 900$ Hz et $1000 + 100 = 1100$ Hz et d'amplitudes respectives 0,3 V ; 0,8 V ; 0,3 V.

3.



L'amplitude du signal de fréquence 1000 Hz est $\frac{0,8}{0,3} = 2,7$ fois plus grande que celles des deux autres signaux.

4.

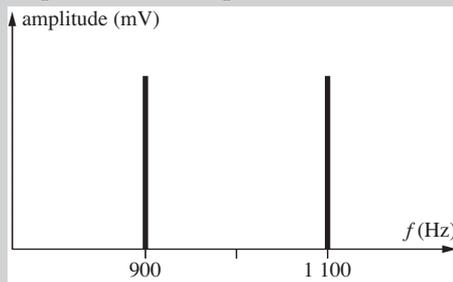


La représentation simultanée de $u'(t)$ et $u_s(t)$ permet de voir que l'enveloppe positive de la tension modulée suit les variations de la tension modulante.

5. Sans la composante continue la multiplication précédente devient :

$$u_s(t) = 0,3 \cos(2\pi(1000 - 100)t) + 0,3 \cos(2\pi(1000 + 100)t).$$

6. Le spectre ne comporte plus que deux signaux de même amplitude et de fréquence 900 Hz et 1 100 Hz.



7. Le phénomène est une surmodulation : le signal modulé ne permet plus de retrouver le signal modulant.

9. 1. La fréquence de la porteuse est $f_p = 50$ kHz. Son amplitude $U_{Pmax} \approx 3$ V.

2. Le taux de modulation est $m = \frac{U_{Smax}}{U_{S0}}$.

3. a. La période de la tension modulante est $T = 5$ ms.

La fréquence de la tension modulante est donc $f_s = 200$ Hz.

La tension continue de décalage est $U_{S0} = 1$ V. C'est la moyenne entre les valeurs extrêmes 0,25 V et 1,75 V. L'amplitude de la tension modulante est $U_{Smax} = 0,75$ V.

b. Avec ces valeurs on obtient $m = 0,75$.

c. La modulation est réalisée avec $m < 1$ et $f_p \gg f_s$: cette modulation est de bonne qualité.

4. a. La période et la fréquence de la tension modulante sont inchangées : $f_s = 200$ Hz.

Maintenant $U_{Smax} = 2,5$ V et $U_{S0} = 1,5$ V.

b. Avec ces valeurs il vient $m = 1,7$.

c. On a alors $m > 1$: la modulation n'est pas de bonne qualité.

5. Dans ce dernier cas, la modulation n'est pas de bonne qualité, car f_p n'est pas très supérieure à f_s .

10. 1. a. La fréquence de la porteuse est la fréquence centrale du spectre : $f = 164$ kHz.

b. Les deux autres fréquences sont $f_p + f_s$ et $f_p - f_s$.

Alors $f_s = 3$ kHz.

2. La lecture du spectre donne $\frac{A}{a} = 3$.

Le taux de modulation est donc $m = \frac{2}{3} = 0,67$.

3. a. Cette antenne produit une onde électromagnétique à partir du signal électrique qu'elle reçoit.

b. La fréquence des ondes produites est la fréquence de la porteuse : $f_{OEM} = f_p = 164$ kHz.

c. Ces ondes sont modulées en amplitude, elles n'ont pas une amplitude constante.

d. La longueur d'onde est $\lambda = 1,83 \times 10^3$ m.

11. 1. La modulation est de bonne qualité dans le cas de l'oscillogramme a (page 103) ; elle est de mauvaise qualité sur l'oscillogramme b pour lequel il y a surmodulation.

2. a. Une modulation d'amplitude est de bonne qualité lorsque $m < 1$.

b. Oscillogramme a : $m_1 = 0,5$.

Oscillogramme b : $m_2 = 2$.

Cela est en accord avec les résultats précédents (bonne modulation si $m < 1$).

3. a. La méthode du trapèze consiste à représenter la tension modulée en fonction de la tension modulante (ou l'inverse). Lorsque les deux tensions sont observées sur les deux voies d'un oscilloscope, il faut enclencher le mode XY.

b. Lorsque la modulation est de bonne qualité, la figure observée est un trapèze.

c. L'oscillogramme a correspond à d (modulation de bonne qualité).

L'oscillogramme b correspond à c (surmodulation).

12. A. 1. Les correspondances sont :

1 : Générateur HF : il crée la porteuse de haute fréquence qui sera multipliée au signal modulant ;

2 : Multiplieur : il assure la modulation en multipliant le signal correspondant à la porteuse et celui correspondant au micro auquel est ajoutée une composante continue ;

3 : Amplificateur HF (Haute Fréquence) : il permet d'obtenir un signal d'amplitude suffisante pour être appliqué à l'antenne et assurer la production d'une onde électromagnétique de plus grande amplitude (augmentation de la puissance d'émission, donc augmentation de la portée) ;

4 : Antenne.

2. En B : signal modulant B.F., noté : $u_s(t) + U_0$.

En C : signal de la porteuse, notée :

$$u_p(t) = U_{P(max)} \cos(2\pi \cdot F \cdot t).$$

En D : signal modulé noté $u_m(t)$.

3. La boîte noire permet d'ajouter une composante continue U_0 à la tension $u_s(t)$ issue du microphone.

Cet ajout est nécessaire pour éviter le phénomène de surmodulation.

4. Le dispositif 2 est un multiplieur, il permet de multiplier les deux tensions appliquées sur les entrées. Il réalise l'opération $(u_s(t) + U_0) \times u_p(t)$.

Cette multiplication permet d'obtenir l'expression proposée du signal modulé, à un facteur k près.

Ce facteur k est introduit par le multiplieur.

B. 1. Sur l'oscillogramme, on observe que $3T_S$ correspondent à environ 6,75 ms, donc :

$$T_S \approx 2,25 \text{ ms.}$$

Durant cette même durée le signal de la porteuse se reproduit environ 40 fois. En utilisant l'aide donnée dans le texte pour les calculs il vient :

$$T_P = \frac{6,75}{40} \approx 0,169 \text{ ms.}$$

2. La fréquence est liée à la période par $f = \frac{1}{T}$ avec f en hertz (Hz) et T en seconde (s).

Signal modulant : $f = \frac{1}{T_S}$, soit :

$$f = \frac{1}{2,25 \times 10^{-3}} \approx 0,444 \times 10^3 = 444 \text{ Hz.}$$

Porteuse : $F = \frac{1}{T_P}$, soit :

$$F = \frac{1}{\frac{6,75}{40} \times 10^{-3}} = \frac{40}{6,75} \times 10^3 \approx 5,93 \text{ kHz.}$$

3. a. Par lecture graphique, il vient :

$$U_{m(\min)} = 0,7 \text{ V} \quad \text{et} \quad U_{m(\max)} = 3 \text{ V.}$$

b. Le taux de modulation est :

$$m = \frac{3 - 0,7}{3 + 0,7} = \frac{2,3}{3,7} \approx 0,6.$$

c. Un taux de modulation supérieur à 1 conduirait à une surmodulation, la modulation serait de mauvaise qualité.

4. a. Pour obtenir une bonne modulation il faut $m < 1$, ce qui correspond à $U_{S(\max)} < U_0$: la tension de décalage U_0 doit être supérieure à l'amplitude du signal modulant.

b. Pour obtenir une bonne modulation, il faut également que la fréquence de la porteuse soit très supérieure à la fréquence du signal modulant. Ceci est vérifié ici puisque $F \gg f$.

c. Les fréquences qui apparaissent dans le spectre sont :

$$f_1 = F - f; \quad f_2 = F; \quad f_3 = F + f.$$

Sites Internet

De nombreux sites traitent du sujet. On pourra consulter des cours en ligne de préparation à la licence de radioamateur ou l'encyclopédie en ligne *Wikipedia* (page « Modulation d'amplitude »).

- <http://www.univ-lemans.fr/enseignements/physique/02/electro/modula.html>
- <http://perso.orange.fr/f6crp/elec/index.htm>

Réalisation d'un récepteur radio

Programme

Ce chapitre correspond à certaines parties de l'extrait suivant du programme :

*C : Produire des signaux, communiquer
(2 séquences de 2 heures).*

Activités

- Illustration expérimentale du rôle des filtres, associant une résistance et un condensateur, utilisés dans le montage de démodulation. (L'utilisation d'un oscilloscope à mémoire est recommandée.)
- Étude expérimentale du dipôle bobine condensateur montés en parallèle : sa fonction de filtre passe bande.
- Réalisation d'un récepteur radio en fonction des connaissances acquises précédemment.

Contenus

2. Modulation d'amplitude

2.2 Principe de la démodulation d'amplitude

- Fonction à réaliser pour démoduler une tension modulée en amplitude.
- Vérification expérimentale :
 - de la détection d'enveloppe réalisée par l'ensemble constitué de la diode et du montage RC parallèle ;
 - de l'élimination de la composante continue par un filtre passe-haut RC .
- Restitution du signal modulant.

3. Réalisation d'un dispositif permettant de recevoir une émission radio en modulation d'amplitude

- Le dipôle bobine condensateur montés en parallèle : étude expérimentale ; modélisation par un circuit LC parallèle.

- Association de ce dipôle et d'une antenne pour la réception d'un signal modulé en amplitude.
- Réalisation d'un récepteur radio en modulation d'amplitude.

Compétences et savoir-faire exigibles

- Connaissant la fonction de l'ensemble diode- RC parallèle et du dipôle RC série, savoir les placer correctement dans un schéma de montage de démodulation.
- Savoir exploiter les oscillogrammes relatifs à une modulation et à une démodulation d'amplitude.
- Savoir que le dipôle LC parallèle, utilisé ici comme filtre passe bande pour la tension, est un circuit bouchon pour l'intensité.
- Expliquer l'utilité de ce dipôle pour la sélection d'une tension modulée.

Savoir-faire expérimentaux

- Réaliser un montage de démodulation d'amplitude à partir d'un schéma. Choisir les composants permettant une démodulation de bonne qualité ; savoir visualiser les tensions pertinentes.
- Réaliser un montage, à partir d'un schéma, associant les divers modules nécessaires à la réalisation d'un récepteur radio.

Matériel

1. Propriétés d'un circuit (L , C) parallèle appelé circuit d'accord

- Un G.B.F. et deux voltmètres.
- Une résistance $R = 100 \text{ k}\Omega$;

- Une bobine $L = 5 \text{ mH}$;
- Des condensateurs $C = 330 \text{ nF}$, 220 nF , 22 nF , 47 nF et $1 \mu\text{F}$;
- Une platine d'étude de circuits électriques.

2. Démodulation d'amplitude

- Une diode ;
- Une résistance $R = 4,7 \text{ k}\Omega$;
- Des condensateurs $C = 100 \text{ nF}$, 330 nF , 220 nF , 22 nF , 47 nF et $1 \mu\text{F}$.
- Un oscilloscope.

3. Chaîne d'un récepteur radio

- Des modules vendus chez la plupart des fournisseurs de matériel pédagogique.
- Alimentation $+15/-15\text{V}$ et un haut-parleur.

Expérimenter

1. Propriétés d'un circuit (L , C) parallèle appelé circuit d'accord

Réponses aux questions

1. Fréquence maximale : $F_{\text{max}} = 3\,900 \text{ Hz}$.
2. $f_0 = 3\,920 \text{ Hz}$; on trouve pour F_{max} une valeur proche de f_0 .
3. On trouve pour $U_{C_{\text{max}}} = 1,2 \text{ V}$.
4. Domaine de fréquence : $3\,560 \text{ Hz}$ et $4\,300 \text{ Hz}$.
5. On adapte la valeur de l'inductance ou de la capacité de telle sorte que f_0 soit proche de la fréquence de la porteuse.

2. Démodulation d'amplitude

Réponses aux questions

1. On supprime la composante « négative » du signal.
2. La tension $u_{\text{BM}} > 0$.
3. u_{DM} correspond au signal modulant (voir le document 6, page 107).
4. $f = 200 \text{ Hz}$ correspondant au signal modulant.
5. C'est le détecteur d'enveloppe.
6. La meilleure détection est obtenue pour $C_1 = 100 \text{ nF}$.
7. $\tau = 0,47 \text{ ms}$. $T_{\text{mod}} = 5 \text{ ms}$ et $T_{\text{port}} = 20 \mu\text{s}$, on trouve :

$$T_{\text{port}} \ll \tau < T_{\text{mod}}$$

8. La fréquence de u_{DM} n'est pas modifiée.
9. Le condensateur permet de supprimer la composante continue.

3. Chaîne d'un récepteur radio

1. Valeurs extrêmes de l'inductance : $1,1 \text{ mH} > L > 0,63 \text{ mH}$.
 2. Un signal modulé en amplitude.
 3. Un signal démodulé.
- La partie ③ du montage est le détecteur d'enveloppe.

4. Le condensateur C_4 sert à supprimer la composante continue du signal démodulé.
5. Le signal démodulé est modifié de la même façon.
6. Il faut rechercher la nouvelle porteuse à l'aide du circuit d'accord.

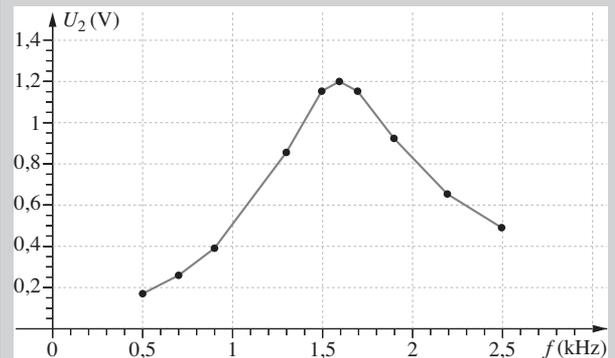
Corrigés des exercices

S'autoévaluer

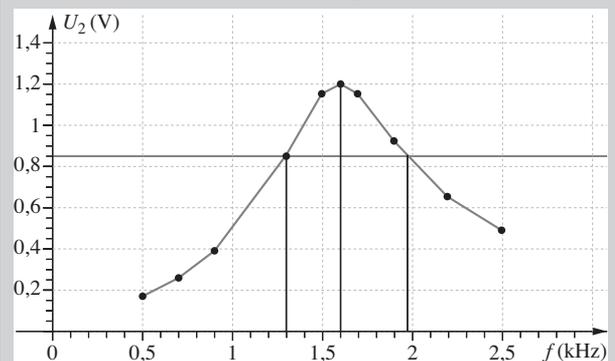
1. 1. Montage A
2. La valeur est de $1,0 \text{ nF}$ (b).
2. Réponse b.
3. Partie ① : c. Partie ② : b. Partie ③ : a.
2. ① Quatrième graphe ; ② Premier graphe ;
③ Deuxième graphe ; ④ Troisième graphe.
3. Premier graphe : c.
Deuxième graphe : d.
Troisième graphe : b.
Quatrième graphe : a.

Utiliser les acquis

4. A. 1. Le voltmètre V_1 mesure la tension d'entrée dans le filtre ; le voltmètre V_2 mesure la tension de sortie du filtre.
2. Tracé du graphe de U_2 en fonction de la fréquence :



- a. Valeur maximale de $U_{2\text{max}} = 1,2 \text{ V}$.
 - b. Valeur de la fréquence $f_{\text{max}} = 1,6 \text{ kHz}$.
 - c. Fréquence propre $f_0 = 1\,590 \text{ Hz}$ correspondant à f_{max} .
3. Détermination de la bande passante :



Bande passante à -3dB : $[1,3 \text{ kHz} ; 2\text{kHz}]$

a. Ce circuit atténue les faibles fréquences et les hautes fréquences. Il ne laisse donc passer qu'une bande de fréquences.

b. Ce circuit va permettre de « laisser passer » les fréquences proches de la porteuse.

B. 1. Valeur maximale $U_{2\max} = 4,8 \text{ V}$.

2. $f_c = 1,6 \text{ kHz}$. Fréquences des signaux transmis par le filtre $f \geq 1,6 \text{ kHz}$.

3. a. et b. C'est un filtre passe-haut, car il laisse passer les fréquences hautes ; il élimine les fréquences basses.

5. A. 1. Ces indications correspondent à la longueur d'onde dans le vide de la porteuse.

2. Fréquence d'émission de Radio-Londres

$$f = \frac{c}{\lambda} = 200 \text{ kHz}.$$

B. 1. a. Ce composant correspond à une diode.

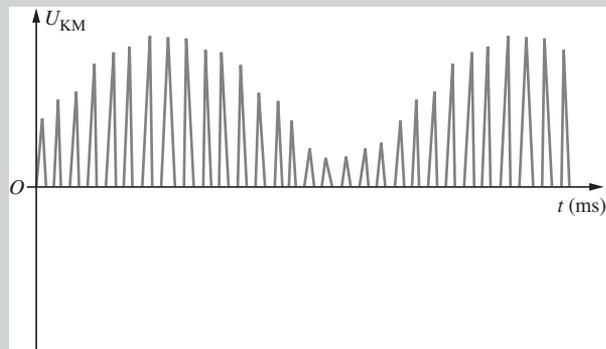
2. a. L'ensemble (bobine + condensateur) constitue un circuit d'accord qui permet de sélectionner la fréquence choisie.

b. Capacité du condensateur $C = 13 \mu\text{F}$.

3. La membrane sollicitée dans les deux sens, avec une fréquence qu'elle est incapable de suivre, resterait immobile. Grâce au cristal de galène (ou notre composant électronique), on obtient la tension redressée.

4. a. $T = 0,4 \text{ ms}$.

b.



5. La diode et l'écouteur ont pour rôle de démoduler une onde modulée.

6. 1. a. Ce module permet de sélectionner l'onde envoyée par l'émetteur de la radio recherchée.

b. $L = 2,0 \times 10^{-3} \text{ H} = 2,0 \text{ mH}$.

2. a. L'oscillogramme *C* correspond à la tension u_{EM} . La tension est modulée en amplitude : son amplitude varie au cours du temps.

b. L'oscillogramme *A* correspond à la tension u_{GM} . L'ensemble diode *D* et circuit RC_1 parallèle permet de démoduler la tension. On obtient une tension ayant la même allure que la tension du signal modulant, avec cependant un décalage.

c. L'oscillogramme *B* correspond à la tension u_{HM} . Le dipôle (R, C_2) série a permis de supprimer le décalage dû à la tension U_0 . Le signal est maintenant parfaitement identique à celui du signal modulant.

d. $10 T_P < R_1 C_1 < T_S$

$62,5 \times 10^{-10} < C_1 < 1,0 \times 10^{-8} \text{ F}$

$6,25 \text{ nF} < C_1 < 10 \text{ nF}$.

On choisit $C_1 = 7 \text{ nF}$.

7. 1. a. Domaine de longueur d'onde [$1,5 \times 10^4 \text{ m}$; $1,5 \times 10^7 \text{ m}$].

b. Il faudrait des antennes gigantesques.

2. a. De sélectionner la fréquence de la porteuse.

b. $C_0 = 10^{-7} \text{ F}$.

3. a. Pour obtenir une bonne démodulation, la constante de temps du dipôle RC doit être très supérieure à la période du signal porteur et inférieure à la période du signal modulant.

La valeur de R qui convient est $2,0 \text{ k}\Omega$.

b. La *partie 3* supprime la composante continue.

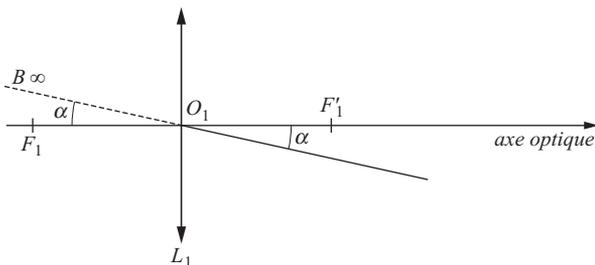
Sites Internet

- http://fr.wikipedia.org/wiki/Modulation_d'amplitude
- <http://perso.orange.fr/gilbert.gastebois/java/modem/modem.htm>

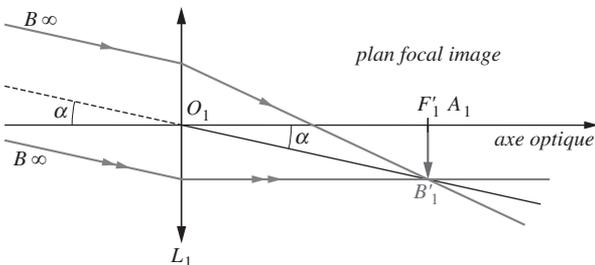
1. Les taches solaires

1. La lunette est rendue afocale

1.1.



1.2. L'objet AB étant situé à l'infini, son image A_1B_1 se forme dans le plan focal image de la lentille L_1 .



1.3. Le triangle $O_1A_1B_1$ est rectangle en A_1 et α est petit, donc :

$$\alpha \approx \tan \alpha = \frac{A_1B_1}{O_1F'_1} = \frac{A_1B_1}{f'_1}.$$

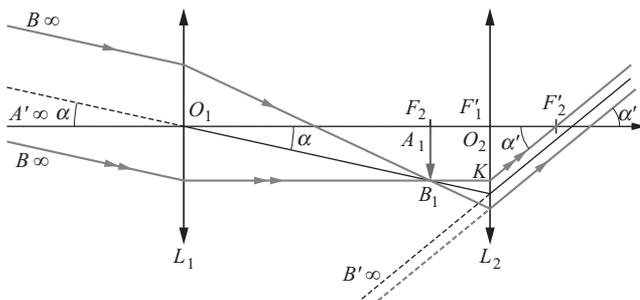
$$A_1B_1 = \alpha \cdot f'_1.$$

Soit $A_1B_1 = 9,33 \times 10^{-3} \times 900 = 8,40 \text{ mm}$.

1.4.1. On veut que l'image $A'B'$ soit rejetée à l'infini, l'objet A_1B_1 doit être dans le **plan focal objet** de l'oculaire A_1 est donc confondu avec F_2 .

1.4.2. La lunette est afocale si le foyer objet F_2 de l'oculaire est confondu avec le foyer image F'_1 de l'objectif. On aura les points A_1 , F'_1 et F_2 confondus.

1.5.



1.6. a. Le diamètre apparent image α' est l'angle sous lequel on observe l'image définitive $A'B'$ à travers l'oculaire.

1.6. b. Le triangle $O_2F'_2K$ est rectangle en O_2 , donc :

$$\alpha' \approx \tan \alpha' = \frac{O_2K}{O_2F'_2},$$

avec $O_2K = A_1B_1$ et $A_1B_1 = \alpha \cdot f'_1$.

Soit $\alpha' = \frac{\alpha \cdot f'_1}{f'_2}$, donc :

$$\alpha' = \frac{9,33 \times 10^{-3} \times 900}{20} = 0,42 \text{ rad.}$$

1.7. Le grossissement G est défini par $G = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{f'_1}{f'_2}$

$$G = \frac{900}{20} = 45.$$

2. Observations des taches solaires

2.1. L'écran est situé à 30 cm de F'_2 et F'_2 est à 2 cm de O_2 . Soit :

$$\overline{O_2A'} = 30 + 2,0 = 32 \text{ cm.}$$

2.2. Relation de conjugaison appliquée à l'oculaire (L_2) :

$$\frac{1}{\overline{O_2A'}} - \frac{1}{\overline{O_2A_1}} = \frac{1}{\overline{O_2F'_2}}$$

et

$$\frac{1}{\overline{O_2A_1}} = \frac{\overline{O_2F'_2} - \overline{O_2A'}}{\overline{O_2A'} \cdot \overline{O_2F'_2}}$$

soit $\overline{O_2A_1} = \frac{\overline{O_2A'} \cdot \overline{O_2F'_2}}{\overline{O_2F'_2} - \overline{O_2A'}}$, donc :

$$\overline{O_2A_1} = \frac{32 \times 2,0}{2,0 - 32} = -2,1 \text{ cm.}$$

2.3. Quand la lunette était afocale, l'image intermédiaire se trouvait dans le plan focal objet de l'oculaire, soit à 2,0 cm de l'oculaire. Elle est maintenant à 2,1 cm, on a donc éloigné l'oculaire de l'objectif.

2.4. $D' = 126 \text{ mm}$ représente $D = 1,39 \times 10^6 \text{ km}$. $d' = 5 \text{ mm}$ représente d , donc $d' \cdot D = d \cdot D'$, soit :

$$d = \frac{d' \cdot D}{D'}.$$

$$d = \frac{5 \times 1,39 \times 10^6}{126} = 5,5 \times 10^4 \text{ km.}$$

2. Étude d'un son et de sa réception avec un récepteur radio

A. Étude du son

1. Le signal n'étant pas sinusoïdal, le son est complexe.

2. La période du signal est égale à la période du fondamental, donc $T = 4 \text{ division} \times 1 \text{ ms/division}$

$$T = 4 \text{ ms} \quad \text{et} \quad f = \frac{1}{T} = \frac{1}{4 \times 10^{-3}} = 250 \text{ Hz.}$$

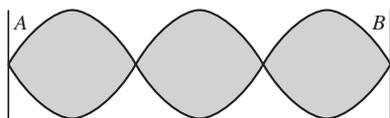
L'harmonique de rang 3 a pour fréquence :

$$f_3 = 3f = 750 \text{ Hz.}$$

3. État vibratoire de la corde pour le fondamental :



État vibratoire de la corde pour l'harmonique de rang 3 :



4. $AB = n \frac{\lambda}{2}$.

5. $AB = n \frac{\lambda}{2}$ et $\lambda = \frac{V}{f_n}$, donc $V = \frac{2AB \cdot f_n}{n}$

$$V = \frac{2 \times 0,90 \times 250}{1} = 450 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}.$$

B. Émission et réception

1. Deux périodes correspondent à une division, soit :

$$T = 0,5 \text{ division} \times 0,2 \text{ ms/division}$$

$$T = 0,1 \text{ ms} \quad \text{et} \quad f = \frac{1}{T} = 10\,000 \text{ Hz.}$$

2.1. Le circuit d'accord permet de sélectionner la fréquence porteuse correspondant à l'émission souhaitée.

2.2. Faire varier la capacité permet de modifier la fréquence propre du circuit d'accord qui ne peut sélectionner que la fréquence porteuse égale à sa fréquence propre.

2.3. $L \times C \times (2\pi \cdot f_0)^2 = 1$, donc :

$$C = \frac{1}{4\pi^2 \cdot L \cdot f_0^2} = \frac{1}{4\pi^2 \times 1,00 \times 10^{-3} \times 10\,000^2} = 2,5 \times 10^{-7} \text{ F.}$$

3. • Tension u_{AM} : graphe G3.

Le circuit d'accord et l'antenne reçoivent une onde hertzienne modulée et la transforment en signal électrique modulé.

• Tension u_{BM} : graphe G2.

Le signal a été démodulé par la diode associée à une résistance et par le condensateur du module 2, mais le signal comporte toujours une composante continue.

• Tension u_{CM} : graphe G1.

La composante continue a été ôtée grâce au condensateur du module 3.

3. La physique et le violon

1.1. Les ondes se propagent le long de la corde et les vibrations sont perpendiculaires à la corde : Il s'agit d'ondes **transversales**.

1.2. Pour observer une onde stationnaire le long d'une corde dont les extrémités sont fixes, il faut que la longueur de la corde soit un multiple d'une demi-longueur d'onde. Alors $\ell = n \times \frac{\lambda}{2}$ avec n entier.

L'élève observe un seul fuseau : la corde vibre dans son mode fondamental et $n = 1$. Alors $\ell = \frac{\lambda}{2}$.

1.3. La caisse du violon sert de **caisse de résonance**. Elle assure le couplage entre la corde et l'air environnant.

2. Pour le fondamental de fréquence f_3 on a :

$$\lambda = \frac{v}{f_3} \quad \text{et} \quad \ell = \frac{\lambda}{2}.$$

De plus la célérité est donnée par $v = \sqrt{\frac{F}{\mu}}$.

$$\text{Il vient donc } 2 \times \ell \times f_3 = \sqrt{\frac{F}{\mu}}.$$

$$\text{Finalement } F = 4 \times \ell^2 \times f_3^2 \times \mu.$$

L'application numérique conduit à :

$$F = 4 \times (0,55)^2 \times (440)^2 \times 0,95 \times 10^{-3}$$

$$\text{soit } F = 2,2 \times 10^2 \text{ N.}$$

3.1. En appuyant sur la corde, le violoniste modifie la longueur ℓ de la corde pouvant vibrer. Cela modifie la longueur d'onde de l'onde sur la corde et la fréquence des vibrations.

3.2. La tension de la corde et la masse linéique son inchangées. La célérité est donc la même que dans le cas précédent. Alors $2\ell \times f = 2\ell' \times f'$; soit :

$$\ell' = \frac{\ell \times f}{f'} = \frac{0,55 \times 294}{440} = 0,37 \text{ m}$$

entre le chevalet et le point B.

4.1. Le spectre 1 ne contient qu'une seule fréquence (440 Hz), c'est celui du son joué par le diapason.

Le spectre 2 contient la fréquence fondamentale et des fréquences harmoniques multiples de 440 Hz, c'est celui du son produit par la corde la₃.

4.2. Les fréquences des harmoniques sont telles que $f_n = n \cdot f_0$ avec n entier.

Les fréquences des harmoniques manquants sont :

$$880 \text{ Hz} (n = 2), 1760 \text{ Hz} (n = 4)$$

$$\text{et } 2640 \text{ Hz} (n = 6).$$

5. Les deux instruments ont le même niveau sonore, ils produisent des sons qui ont la même intensité sonore.

• Pour un instrument :

$$L_1 = 10 \log_{10} \frac{I_1}{I_0} = 70 \text{ dBA.}$$

• Pour deux instruments :

$$L_2 = 10 \log_{10} \frac{2 \times I_1}{I_0}$$

$$= 10 \times \log_{10}(2) + \log_{10} \left(\frac{I_1}{I_0} \right)$$

$$= 3 + 70 = 73 \text{ dBA.}$$

6. $\frac{f_2}{f_1} = \frac{294}{196} = 1,50$ et $\frac{f_3}{f_2} = \frac{440}{294} = 1,50$.

On a donc $f_{n+1} = f_n \times 1,50$: les fréquences forment une suite géométrique de raison égale à 1,50.

Donc $f_4 = 1,50 \times f_3 = 1,50 \times 440 = 660 \text{ Hz}$.

4. Modulation et démodulation d'amplitude

1. Analyse du son émis par une flûte à bec

1.1. Le son produit par la flûte n'est pas un son pur car son spectre en fréquence comporte plusieurs signaux (harmoniques).

1.2. La fréquence du fondamental est :

$$f_1 = 790 \text{ Hz} = 0,790 \text{ kHz.}$$

1.3. Cinq harmoniques (autres que le fondamental) apparaissent dans le spectre :

Rang de l'harmonique	Fréquence
2	$f_2 = 2 \times 0,790 = 1,58 \text{ kHz}$
3	$f_3 = 3 \times 0,790 = 2,37 \text{ kHz}$
4	$f_4 = 4 \times 0,790 = 3,16 \text{ kHz}$
5	$f_5 = 5 \times 0,790 = 3,95 \text{ kHz}$
6	$f_6 = 6 \times 0,790 = 4,74 \text{ kHz}$

2. Modulation d'amplitude

2.1. La porteuse est la tension de haute fréquence, c'est $u_1(t)$ dont la fréquence est :

$$f_p = 100 \text{ kHz} (\gg 790 \text{ Hz}).$$

2.2. La forme du signal modulant se retrouve sur l'enveloppe supérieure de la tension modulée en amplitude.

2.3. Le taux de modulation est :

$$m = \frac{S_{\max} - S_{\min}}{S_{\max} + S_{\min}} \approx \frac{2,5 - 1,4}{2,5 + 1,4} = \frac{1,1}{3,9} \approx 0,28.$$

Le taux de modulation est inférieur à 1 donc la modulation est de bonne qualité.

3. Démodulation

3.1. a. Lorsque la diode est bloquée, le condensateur de capacité C_1 se décharge dans la résistance R_1 .

3.1. b. La constante de temps est $\tau_1 = R_1 \times C_1$.

3.1. c. Si $R_1 = 15 \text{ k}\Omega$, alors :

$$\tau_1 = 15 \times 10^3 \times 1,0 \times 10^{-9} = 15 \times 10^{-6} \text{ s}$$

$$= 15 \text{ }\mu\text{s.}$$

Si $R_1 = 150 \text{ k}\Omega$, alors :

$$\tau_1 = 150 \times 10^3 \times 1,0 \times 10^{-9} = 150 \times 10^{-6} \text{ s}$$

$$= 150 \text{ }\mu\text{s.}$$

3.1. d. La constante de temps τ_1 doit être très supérieure à la période T de la porteuse pour que la démodulation soit correcte :

$$\tau_1 > 10 T.$$

Remarque : Il faut aussi que τ_1 soit inférieure à la période du signal modulant.

La porteuse a une fréquence $f_p = 100 \text{ kHz}$, sa période est :

$$T_p = \frac{1}{f_p} = \frac{1}{100 \times 10^3} = 1,00 \times 10^{-5} \text{ s}$$

$$= 10 \text{ }\mu\text{s.}$$

Il faut donc $\tau_1 > 100 \text{ }\mu\text{s}$.

• La courbe 1 montre une mauvaise démodulation, elle correspond au circuit avec $R_1 = 15 \text{ k}\Omega$.

• La courbe 2 montre une bonne démodulation, elle correspond à $R_1 = 150 \text{ k}\Omega$.

3.2. Pour la courbe 2, la tension u_{BM} oscille avec des valeurs toujours positives.

Pour la courbe 3, la tension u_{DM} oscille avec des valeurs alternatives.

L'ensemble $\{R_2 - C_2\}$ série permet de supprimer la composante continue de la tension u_{BM} .

4. Analyse du signal obtenu après démodulation

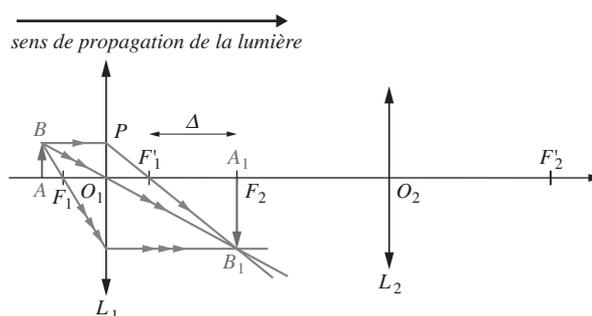
4.1. Le spectre de la tension démodulée montre que la fréquence du fondamental est toujours égale à 790 Hz. La hauteur du son émis par le haut-parleur serait la même que celle du son de la flûte.

4.2. Le spectre de la tension démodulée présente moins d'harmoniques que celui du son joué par la flûte. Le timbre du son émis par le haut-parleur ne serait donc pas identique à celui de la flûte.

5. Étude d'une cellule végétale au microscope optique classique

1. Position de l'image intermédiaire $A_1 B_1$

1.1. Schématisation du microscope.



1.2. Construction de l'image intermédiaire A_1B_1 : voir le schéma ci-dessus.

1.3. La formule de conjugaison des lentilles minces (relation de DESCARTES) appliquée à la lentille de centre O_1 est :

$$\frac{1}{O_1A_1} - \frac{1}{O_1A} = \frac{1}{f'_1} = \frac{1}{OF'_1}.$$

2. Observation de l'objet à travers le microscope

2.1. L'image intermédiaire A_1B_1 joue le rôle d'un objet pour l'oculaire L_2 .

2.2. Pour que l'image définitive $A'B'$ donnée par l'oculaire L_2 soit située à l'infini, il faut que l'image intermédiaire A_1B_1 servant d'objet pour l'oculaire soit située dans le plan focal objet de l'oculaire L_2 .

Les points A_1 et F_2 sont donc confondus.

2.3. Sur le schéma précédent, on place F_2 et F'_2 .

Le point F_2 est confondu avec A_1 . Le point F'_2 est le point symétrique de F_2 par rapport à O_2 .

3. Calcul du grandissement

3.1. Le grandissement de la lentille L_1 est :

$$\gamma_1 = \frac{\overline{O_1A_1}}{\overline{O_1A}} = \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}}.$$

3.2. Soit le point P placé sur le schéma.

Les triangles $O_1PF'_1$ et $A_1B_1F'_1$ sont semblables,

alors
$$\frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{O_1P}} = \frac{\overline{A_1F'_1}}{\overline{O_1F'_1}}.$$

On a, de plus :

$$\overline{O_1P} = \overline{AB}, \quad \overline{O_1F'_1} = f'_1 \quad \text{et} \quad \overline{A_1F'_1} = -\Delta.$$

Il vient donc
$$\gamma_1 = \frac{\overline{A_1B_1}}{\overline{AB}} = \frac{-\Delta}{f'_1}.$$

3.3.
$$\gamma_1 = -\frac{\Delta}{f'_1} = -\frac{180}{4,5} = -40.$$

L'inscription portée sur l'objectif est égale à la valeur absolue du grandissement de l'objectif.

Chromatographies

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :
A : Extraire et identifier des espèces chimiques
 (2 séances).

Techniques mises en jeu et activités

Chromatographie (adsorption et partage) sur couche mince, sur papier ou sur colonne (pipette Pasteur) (1 séance)

- Colorants alimentaires dans un sirop, dans une boisson rafraîchissante sans alcool ou dans une confiserie.
- Colorants du paprika.
- Sucres dans un jus de fruit.
- Identification des principes actifs d'un médicament (aspirine, paracétamol et caféine).
- Analyse d'un laiton.
- Acides aminés, produits d'hydrolyse de l'aspartame.
- Pigments dans les plantes vertes (épinard, oseille, etc.).

Compétences exigibles

- Réaliser une chromatographie par une technique donnée (couche mince, papier ou colonne).
- Exploiter un chromatogramme.

Réinvestissements

Relations structure-propriétés

Matériel

1. Principes et caractéristiques de la chromatographie

1.1 Chromatographie sur papier

- Un bécher de 100 mL et un verre de montre pour fermer le bécher.
- Une éprouvette graduée de 10 mL.
- Une feuille de papier à chromatographie et une agrafeuse.
- Des piques à apéritif.
- De l'eau salée à $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de tartrazine (colorant jaune).
- Une solution de bleu patenté (colorant bleu).
- Une solution de colorant vert.

1.2 Chromatographie sur couche mince

- Un bécher de 100 mL et un verre de montre pour fermer le bécher.
- Une éprouvette graduée de 10 mL.
- Une plaque à C.C.M.
- Des piques à apéritif.
- De l'eau salée à $20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de tartrazine (colorant jaune).
- Une solution de bleu patenté (colorant bleu).
- Une solution de colorant vert.

1.3 Chromatographie sur colonne

- Un tube de verre de 1 cm de diamètre et de 20 cm de haut légèrement effilé et percé à la base.
- Un support de colonne.
- Une spatule.
- Un entonnoir.
- Une pipette compte-gouttes.
- Un pipeteur.
- Une pipette Pasteur.
- Des tubes à essai et leur porte-tube.
- Du coton.
- De l'alumine.
- Une solution saturée de chlorure de sodium.
- Un colorant vert.

2. Chromatographies d'espèces incolores

2.1 Techniques de révélation

- Deux plaques à chromatographie et une paire de ciseaux.
- Trois béchers.
- Une lampe à U.V.
- Un pot fermé contenant du sable imprégné de diiode.
- Des piques à apéritif ou capillaires.
- Une pince métallique.
- Un cristalliseur pour contenir la solution de permanganate de potassium.
- Un sèche-cheveux.
- De l'acétate d'éthyle.
- Du toluène.
- Une solution de glucose à $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de permanganate de potassium à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ très acidifiée avec de l'acide sulfurique.

2.2 Identification des principes actifs d'un médicament

- Une plaque à chromatographie et une paire de ciseaux.
- Un bécher et un verre de montre pour fermer le bécher.
- Une lampe à U.V.
- Des piques à apéritif ou capillaires.
- Trois tubes à essai numérotés et leurs bouchons.
- Une éprouvette graduée de 20 mL.
- Une pipette de 1 mL et 1 pipeteur.
- De l'acide formique.
- Du cyclohexane.
- De l'acétate de butyle.
- Du Doliprane[®] et du Claradol[®].
- De la caféine.

2.3 Identification des sucres

- Un bécher et un verre de montre.
- Une plaque à chromatographie et une paire de ciseaux.
- Des piques à apéritif ou capillaires.

- Une pince métallique.
- Un cristalliseur.
- Un sèche-cheveux.
- Une éprouvette graduée de 10 mL.
- De l'acide acétique.
- De l'éthanol.
- De la butanone.
- Une solution de glucose à $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de fructose à $2,5 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de saccharose à $10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de jus d'orange diluée dix fois.
- Une solution de permanganate de potassium à $0,02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ très acidifiée avec de l'acide sulfurique.

Expérimenter

1. Principes et caractéristiques de la chromatographie

Au premier paragraphe, nous avons choisi de mettre en évidence la différence de nature des chromatographies sur papier et sur couche mince. Pour cela, nous proposons de réaliser la chromatographie des colorants sur papier et sur couche mince, avec le même éluant, l'eau salée. Sur papier, c'est le colorant bleu qui migre le plus alors que sur couche mince, c'est le colorant jaune qui monte le plus haut.

Réponses aux questions

1. Le colorant vert est un mélange de colorants jaune et bleu.
2. Le colorant bleu est le plus soluble dans l'eau salée.
3. Oui.
4. On constate que les colorants migrent de manière différente. La séparation des espèces n'est donc pas due au même phénomène dans les deux chromatographies.
5. On recueille d'abord du jaune puis un mélange vert et enfin du bleu.
6. Comme dans le cas de la C.C.M., c'est le colorant jaune qui migre plus vite le long de la colonne. La chromatographie sur colonne est donc de même nature que la chromatographie sur couche mince : c'est une chromatographie d'adsorption.
7. La chromatographie sur colonne permet de séparer et d'identifier les espèces contenues dans un mélange. Elle permet en outre de récupérer les différentes espèces chimiques.
8. $R_f = \frac{y}{y_E}$.
9. Le rapport frontal dépend de la nature du support.
10. Il n'est pas modifié si l'espèce est contenue dans un mélange : ceci est à la base de l'identification de la nature d'une espèce par chromatographie.

2. Chromatographie d'espèces incolores

Le premier paragraphe met en évidence trois techniques de révélations d'espèces incolores :

- U.V. pour les espèces qui absorbent les radiations de longueur d'onde égale à 254 nm ;
- diiode pour celles qui donnent des complexes colorés avec le diiode ;
- solution de permanganate de potassium acidifié utilisable pour les espèces oxydables.

Ces techniques sont ensuite mises en application dans le cas de principes actifs d'un médicament et dans le cas de sucres. Dans les deux cas, il est nécessaire de faire des dépôts en plusieurs fois.

Pour la chromatographie des médicaments, avant de placer la plaque dans le bécher, on peut s'assurer que les dépôts ont été réalisés en quantité convenable en l'observant sous la lampe à U.V.

Pour réussir la chromatographie des sucres, il faut :

- sécher les taches entre chaque dépôt, et sécher la plaque avant de l'introduire dans le pot à chromatographie ;
- utiliser une solution de permanganate de potassium très acidifiée, et plonger la plaque dans la solution de permanganate de potassium quelques secondes seulement.

Le chauffage après immersion permet de bien faire apparaître les taches (décoloration de solution de permanganate de potassium).

L'éluant ne permet pas de séparer le glucose et le fructose.

Réponses aux questions

1. La plaque est sensible aux U.V. de longueur d'onde $\lambda = 254$ nm. À l'emplacement d'une espèce chimique absorbant la radiation de longueur d'onde $\lambda = 254$ nm, il apparaît une tache sombre sur un fond fluorescent vert.
2. Il n'existe pas une seule technique de révélation. Il convient de choisir la technique adaptée en fonction de la nature des espèces à révéler.
3. C'est une extraction par le solvant cyclohexane.
4. Non. L'observation est en accord.
5. Le Doliprane[®] contient du paracétamol alors que le Claradol[®] contient du paracétamol et de la caféine.
6. Non
7. On repère le saccharose et le fructose, glucose. Mais, il est impossible, par cette chromatographie, de distinguer le glucose du fructose car ils ont des rapports frontaux identiques.

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

1. 1. b. et c. 2. a.
3. c. 4. a. 5. a.
2. 1. Revoir *L'essentiel*, « La chromatographie de partage », page 133.
2. Relire *Expérimenter*, § 1.1., page 130.
3. Les colorants bleu et jaune ne donnent qu'une seule tache. La tache bleue doit être plus haute que la jaune. Le colorant vert est à l'origine de deux taches, l'une à la hauteur du bleu, l'autre à la hauteur du jaune.

3. 1. VRAI.

2. FAUX, elles peuvent être identiques.

3. FAUX, le rapport frontal est inférieur ou égal à 1.

4. FAUX, le rapport frontal d'une espèce chimique dépend de l'éluant et du support.

5. FAUX, la révélation peut être obtenue grâce à une lampe à ultraviolet.

4. Avec $y(E) = 4,0$ cm, $y(E102) = 3,4$ cm et $y(E131) = 1,6$ cm.

5. 1. Trait 1 : front de l'éluant.

Trait 2 : ligne de dépôt.

2. Ce médicament contient de la caféine et de l'aspirine.

3. Les espèces incolores doivent être révélées.

4. Lampe à U.V. et vapeur de diiode

Utiliser les acquis

6. 1. La chromatographie permet de séparer et d'identifier des espèces chimiques contenues dans un mélange.

2. Chromatogramme B : présence de lactose et de maltose.

7. 1. Trait A : front de l'éluant.

Trait B : ligne de dépôt.

2. L'huile essentielle contient de la menthone, du menthol, de l'eucalyptol et du menthofuranne.

3. $R_f(\text{menthone}) = 0,53$.

8. 1. Voir *L'essentiel*, page 133 et *Expérimenter*, § 1.2., page 130.

2. Le médicament contient de l'acide acétylsalicylique, du paracétamol et une autre espèce non identifiée.

3. $R_f(\text{acide acétylsalicylique}) = 0,86$.

$R_f(\text{paracétamol}) = 0,52$.

4. $y(\text{acide acétylsalicylique}) = 4,3$ cm.

$y(\text{paracétamol}) = 2,6$ cm.

$y(\text{caféine}) = 1,4$ cm.

9. 1. Voir *L'essentiel*, page 133 et *Expérimenter*, § 1.1., page 130.

2. a. La tache des perles bleues est à la même hauteur que la tache bleue du colorant vert : les perles bleues contiennent du bleu patenté.

b. Non.

c. Non.

d. Ils sont en accord pour le bleu et le jaune. En revanche, l'azorubine n'a pas été mis en évidence. Ce colorant doit être utilisé pour des perles de couleur orangée.

10. 1. $C_6H_{12}O_6 = 2 C_2H_5OH + 2 CO_2$
 $HO_2C-CH_2-CHOH-CO_2H$
 $= HO_2C-CHOH-CH_3 + CO_2$

2. Il se produit un dégagement de dioxyde de carbone.

3. Voir *Expérimenter*, § 2., page 132.

4. Vin A : fermentation non achevée.

Vin B : fermentation achevée.

Vin C : fermentation non commencée.

11. 1. Le *para*-anisylalcool, en excès, a été oxydé en *para*-anisaldéhyde.

2. Le *para*-anisaldéhyde, en excès, a été oxydé en acide *para*-anisique.

3. On obtient du *para*-anisaldéhyde et de l'acide *para*-anisique.

Dans ce cas, l'oxydant a été introduit en excès.

12. 1. La chromatographie d'adsorption est basée sur la différence d'adsorption, sur la phase stationnaire, des espèces à séparer.

2. Bleu de méthylène et fluorescéine.

La fraction intermédiaire contient un mélange des deux colorants.

3. La première fraction correspond à la substance qui migre le plus lors d'une C.C.M., alors que la troisième fraction correspond à celle qui migre le moins.

Bibliographie

LIVRES

• *Chimie organique expérimentale*, M. Chavanne, A. Jullien, G.J. Beaudouin et E. Flamand, Belin, 1986.

• *Chimie des couleurs et des odeurs*, M. Capon, V. Courilleau et C. Valette, Cultures et Techniques, Nantes, 1993.

• *Des teintures égyptiennes aux micro-ondes : cent manipulations de chimie*, C. Bureau et M. Defranceschi, Ellipses, 1993.

• *Chimie du petit déjeuner*, M. Terrien et J. Fournier, Cultures et Techniques, Nantes, 1998.

• *Chimie au lycée : mise au point et perspectives*, R. Gleize, Collection Focus, C.R.D.P., Grenoble, 2001.

REVUES

• « Séparation de colorants par chromatographie », A. Robert, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 750, janvier 1993.

• « Exemples de réactions en chimie organique suivies par chromatographie sur couche mince », S. Burgeteau et P. Frère, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 831, février 2001.

DOCUMENTS

• Recueils des *Olympiades de Chimie*, 1994 (volume 2) et 1998.

Extraction de substances naturelles

chapitre

11

chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :
A : Extraire et identifier des espèces chimiques (2 séances).

Techniques mises en jeu et activités

Extraction (1 séance)

- Eugénol dans le clou de girofle.
- Citral et limonène dans l'écorce de citron, d'orange et dans les feuilles de verveine.
- Trimyristine dans la noix de muscade.
- Acide gallique dans la poudre de Tara.

Compétences exigibles

- Réaliser une extraction liquide-liquide.
- Commenter un montage expérimental.
- Choisir la verrerie appropriée pour réaliser une manipulation en disposant du protocole expérimental et d'une liste de matériel et de produits disponibles.

Réinvestissements

Relations structure-propriétés.

Matériel

1. Extraction de l'eugénol des clous de girofle

- Un grand verre de montre ou une coupelle pour la pesée
- Un mortier et son pilon.
- Un dispositif d'entraînement à la vapeur comportant entre autre un ballon *bicol* de 250 mL muni d'une

ampoule de coulée afin de rajouter de l'eau en cours d'extraction (voir le *document 2*, page 140).

- Un chauffe-ballon ou mieux un agitateur magnétique chauffant.
- Une pierre ponce ou un barreau ovoïde selon le moyen de chauffage utilisé.
- Un support, noix, pinces pour montage de chimie organique.
- Une éprouvette graduée de 10 mL, deux de 50 mL et une de 100 mL.
- Une ampoule à décanter de 250 mL.
- Deux erlenmeyers.
- Un agitateur en verre et un verre de montre (mesure du pH au papier pH).
- De petits tubes à essai dans leur support pour recueillir les deux extraits.
- Un dispositif de filtration sur coton ou laine de verre.
- Si possible un évaporateur rotatif pour l'ensemble des groupes, sinon une ou deux installations telles que celle représentées au *document 3*, page 141, branchées sur une trompe à eau.
- Un dispositif pour chromatographie (cuve et son couvercle, petits tubes à essai dans leur support, tubes capillaires, plaque à chromatographie sensible aux U.V., ...).
- Une lampe à U.V. pour révélation de C.C.M.
- Des clous de girofle (disponible en grandes surfaces).
- De l'eau distillée.
- Glycérol ou propane-1,2,3-triol.
- Une solution saturée de chlorure de sodium.
- De l'éther éthylique.
- Une solution de soude à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Du papier pH.
- Du sulfate de magnésium anhydre.
- Du cyclohexane.
- De l'eugénol pur.

- De l'acétylougénol pur.
- Un flacon de verre bouché (ou un pot à confiture) contenant du sable « de Fontainebleau » et quelques cristaux de diiode pour la révélation au diiode (pour cette révélation introduire, après révélation sous U.V., la plaque dans le flacon et agiter ; le diiode déposé sur le sable réagit avec certains composés organiques ce qui permet de les localiser sur la plaque).

2. Extraction de la trimyristine des noix de muscade

- Un dispositif de chauffage à reflux (ballon monocol, réfrigérant à eau).
- Un verre de montre ou une coupelle pour la pesée.
- Un chauffe-ballon ou mieux un agitateur magnétique chauffant
- Une pierre ponce ou un barreau ovoïde selon le moyen de chauffage utilisé.
- Un support, noix, pinces pour montage de chimie organique.
- Deux éprouvettes graduées de 10 mL et une de 50 mL.
- Un dispositif de filtration avec papier filtre.
- Un erlenmeyer.
- Un dispositif de filtration sous pression réduite (voir le *document* 5, page 142) avec filtre Büchner ou filtre à verre fritté.
- Deux erlenmeyers.
- Si possible un évaporateur rotatif pour l'ensemble des groupes sinon une ou deux installations telles que celles représentées sur le *document* 3, page 141, branchées sur une trompe à eau.
- Un dispositif pour prise de point de fusion (banc Kofler, tube de Thiele, ...).
- De la noix de muscade en poudre (en grandes surfaces) sinon broyer des noix entières au mortier après les avoir cassées avec un petit marteau.
- De l'éther éthylique.
- De l'acétone (propanone).

Expérimenter

Deux des quatre manipulations proposées par le programme sont traitées de façon détaillée en Travaux pratiques. Les deux autres font l'objet de l'*Exercice résolu* 2 (page 145) et de l'*exercice* 5 (page 146) où elles sont décrites de façon très complète. L'extraction du limonène d'agrumes, peut avoir été réalisée en Seconde et elle est décrite dans les ouvrages de Terminale couvrant les anciens programmes ; l'extraction de l'acide gallique de la poudre de « tara » est une manipulation proposée il y a quelques années aux *Olympiades de Chimie*.

Les justifications théoriques des méthodes et techniques mises en œuvre sont regroupées dans *L'essentiel*, page 143.

1. Extraction de l'eugénol des clous de girofle

L'exploitation complète de ce T.P., fait appel à des techniques manipulatoires vues en Seconde et en Première S, aux réactions acido-basiques et pour certaines *questions* (2 et 13) aux cours sur les esters.

L'éther étant très inflammable (voir les pictogrammes de la fiche 5 des rabats du manuel) insister auprès des élèves pour qu'aucune flamme ni aucune étincelle ne se produisent pendant la manipulation.

Cette manipulation ne présente aucune difficulté expérimentale cependant les élèves devront manipuler avec soin et méthode, en particulier au niveau des différents lavages afin de ne pas perdre leurs extraits. Les quantités d'huiles obtenues sont faibles (environ 1 g).

Réponses aux questions

1. **E** : $C_{10}H_{12}O_2$ et **A** : $C_{12}H_{14}O_3$

2. Le groupe ester est le groupe CH_3-CO_2-R

L'anhydride éthanoïque $(CH_3-CO)_2O$ permettrait d'obtenir **A** à partir de **E** avec un bon rendement.

3. *Émulsion* : dispersion d'un liquide au sein d'un autre avec lequel il n'est pas miscible.

4. L'eugénol et l'acétylougénol sont insolubles dans l'eau.

5. Le chlorure de sodium favorise la séparation des deux phases, c'est le relargage.

6. $Ar-OH + HO^- = Ar-O^- + H_2O$

Les espèces ioniques ne sont pas solubles dans l'éther et comme la soude est introduite en excès, l'eugénol, sous la forme d'ion eugénolate, est alors en phase aqueuse.

7. Découper un petit morceau (1 cm) de papier pH, le déposer sur un verre de montre, toucher la solution avec un agitateur en verre puis humecter le papier pH avec l'agitateur et comparer à l'échelle de référence.

8. $Ar-O^- + H_3O^+ = Ar-OH + H_2O$

L'émulsion est due à des gouttelettes d'eugénol en suspension dans l'eau.

9. L'acétylougénol ne possède pas de fonction phénol et n'est de ce fait pas acide, il ne réagit donc pas avec la soude ; le but des deux réactions acido-basiques effectuées est donc de séparer l'eugénol de l'acétylougénol.

10. L'extrait *B* contient de l'acétylougénol en solution dans l'éther.

12. $P = m$ (huile) / m (clou de girofle) ; nous avons trouvé $P \approx 6\%$.

13. Le traitement doit se faire à froid car à chaud la soude réagit avec l'acétylougénol pour donner une réaction de saponification ce qui rendrait impossible la séparation.

2. Extraction de la trimyristine des noix de muscade

L'exploitation complète de ce T.P., fait appel à des techniques manipulatoires vues en Seconde et en Première S et pour certaines *questions* (1, 7 et 8), aux cours sur les esters.

L'éther et l'acétone (propanone) étant très inflammables (voir les pictogrammes de la fiche 5 des rabats du manuel), insister auprès des élèves pour qu'aucune

flamme ni aucune étincelle ne se produisent pendant la manipulation. Cette manipulation est très facile à mettre en œuvre et donne de très beaux cristaux blancs.

Lors du chauffage à reflux chauffer très progressivement en veillant à ce que le reflux s'effectue dans le premier quart du réfrigérant ; dans ces conditions, peu d'éther se répandra dans la salle de Travaux pratiques.

Réponses aux questions

1. La trimyristine présente le groupe ester.
2. Voir la fiche technique n° 4, *document A*, page 350 de *Chimie TS*, Hachette, 2006.
Un réfrigérant à boules permet une plus grande surface de contact entre les vapeurs et les parois froides du condenseur qu'un réfrigérant droit.
3. La trimyristine est soluble dans l'éther.
4. À chaud, la trimyristine et les impuretés sont dissoutes dans la propanone, le mélange est homogène. Lors du refroidissement, la trimyristine, dont la solubilité diminue, précipite alors que les impuretés restent dissoutes en solution. Dans le bain eau-glace, le mélange contient un solide : la trimyristine et une solution contenant les impuretés et des traces de trimyristine dans la propanone.
8. $C_{13}H_{27}CO_2^- + H_3O^+ = C_{13}H_{27}CO_2H + H_2O$
L'acide formé possédant une longue chaîne carbonée il est insoluble dans l'eau.

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

1. 1. FAUX, ceci n'est vrai que si leurs électronégativités sont différentes.
 2. VRAI.
 3. FAUX, ils doivent être disjoints.
 4. FAUX, car CO_2 est une molécule linéaire et symétrique.
 5. VRAI.
2. 1. c 2. b 3. c
4. c 5. c 6. b.
3. a. Voir le *document 2 d'Expérimenter* (page 140) ou le *document B* (page 350) de *Chimie TS*, Hachette, 2006.
 - b. Voir le *document D* (page 351) de *Chimie TS*, Hachette, 2006.
 - c. Voir le *document 5*, § 2. d'Expérimenter (page 142).

Utiliser les acquis

4. 1. *Mélange homogène de liquides* : système constitué de liquides miscibles (eau-éthanol).
Mélange hétérogène de liquides : système constitué de liquides non miscibles (eau-huile).

Liquide volatil : liquide ayant une température d'ébullition peu élevée et se vaporisant donc facilement.

2. a. Hydrodistillation ; b. Filtration ;
c. Décantation ; d. Recristallisation ;
e. Distillation fractionnée ; f. Macération.
5. 1. Le limonène et le citral sont insolubles dans l'eau.
2. Pour favoriser le relargage des produits organiques.
3. L'huile extraite contient entre autre du limonène et du citral.
4. a. Ils présentent des liaisons $C=C$.
b. Ils peuvent décolorer de l'eau de dibrome orangée.
5. L'aldéhyde. Le test à la liqueur de Fehling la met en évidence expérimentalement.
6. On assiste à une combustion d'hydrocarbures présents dans les écorces.

6. 1. Le rôle du réfrigérant est de condenser les vapeurs formées afin de ne pas perdre les espèces chimiques extraites.
2. La solubilité de la caféine dans l'eau est beaucoup plus importante à $65^\circ C$ qu'à $25^\circ C$; on chauffe donc pour extraire le maximum de caféine.
3. Voir le *document D* (page 351) de *Chimie TS*, Hachette, 2006 pour le schéma de l'ampoule à décanter. Le dichlorométhane étant plus dense que l'eau et n'étant pas miscible à celle-ci constitue la phase inférieure.

La caféine, plus soluble dans le dichlorométhane que dans l'eau, se retrouve presque totalement dans la phase organique.

4. Il s'agit d'une extraction par solvant.
5. Le rôle du sulfate de magnésium anhydre est de sécher la phase organique, c'est-à-dire de faire disparaître toutes traces d'eau susceptibles de rester dans cette phase.
6. Pour purifier un solide, on réalise une recristallisation.
7. La mesure de la température de fusion ou une chromatographie sur couche mince avec un éluant approprié permettraient de vérifier la pureté de la caféine.

7. Extraction

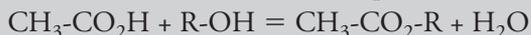
1. La vapeur d'eau entraîne les vapeurs des espèces organiques volatiles.
2. Le serpentín a pour rôle de refroidir les vapeurs afin de favoriser leur condensation. Il n'est pas constitué d'un tube rectiligne afin que la surface de contact entre les vapeurs et le condenseur soit la plus grande possible.
3. L'essence de lavande ayant une densité inférieure à 1, se trouve dans la partie supérieure de l'essencier.

Les constituants de l'essence de lavande

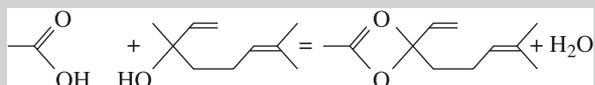
1. a. L'un des atomes de carbone de la liaison $C\equiv C$ porte deux groupes méthyle, il n'y a donc pas de diastéréo-isomérisation de type *Z/E*.

b. L'alcool est tertiaire.

2. a. En notant R-OH le linalol l'équation s'écrit :



Avec les formules topologiques :



b. n (linalool) = 20 n (éthanoate de linalyle)
 = 20 M (linalol)/(éthanoate de linalyle)
 = 15,7 kg.

c. L'utilisation de l'anhydride éthanoïque $(\text{CH}_3\text{-CO})_2\text{O}$

3. L'essence de lavande obtenue contient, entre autre, du linalol et de l'éthanoate d'éthyle.

8. A. 1. L'isomérisie de position.

2. a. L'anéthole présente la stéréo-isomérisie $Z-E$.

b. Dans le stéréoisomère Z les deux atomes d'hydrogène portés par chacun des deux atomes de carbone de la double liaison sont du même côté de celle-ci alors qu'ils sont de part et d'autre dans le stéréoisomère E .

B. 1. Le rôle de l'eau est d'entraîner, à l'ébullition, les espèces organiques.

2. Voir le document 2, page 140.

3. Le chlorure de sodium favorise le relargage des produits organiques.

4. Extraire les espèces organiques comme le suggère les solubilités fournies.

a. La phase aqueuse est la phase supérieure.

b. Précaution : laisser ouvert le robinet de coulée lors de l'agitation.

5. Sécher la phase organique.

LIVRES

- *Chimie organique expérimentale*, M. Chavanne et coll., Belin, 1986.
- *Organic Experiments*, L.F. Fieser et coll., D.C Heath and Company, Lexington, Massachusetts, 1987.
- *Chimie des couleurs et des odeurs*, M. Capon et coll., Cultures et Techniques, Nantes, 1993.
- *Chimie dans la maison*, D. Crouzet-Deprost, Cultures et Techniques, Nantes, 1996.
- *La Chimie charitable et facile en faveur des dames (1666)*, Marie Meurdrac, CNRS Éditions, 1997.
- *Chimie du petit-déjeuner*, M. Terrien et coll., Cultures et Techniques, Nantes, 1998.
- *Chimie au lycée ; mise au point et perspective*, R. Gleize, CNDP, 2001.

REVUES

- « La mousse de chêne : une base de parfumerie », *Pour la Science*, n° 116, mai 1987.
- « Des substances naturelles, aux produits chimiques », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 695, juin 1987.
- « Les matières premières de l'aromatization », *Pour la Science*, n° 160, février 1991.
- « Les acides dans les produits naturels : mythe ou réalité », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 860, janvier 2004.
- « Quelques idées rafraîchissantes à propos de la chimie : autour du (-) menthol », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 867, octobre 2004.
- « L'origine de la chimie des substances naturelles », *Actualité chimique*, n° 305, février 2007.

DOCUMENTS

- Document d'accompagnement des programmes de Seconde. Chimie. Ministère de l'Éducation nationale. 2000.
- Documents annuels ou récapitulatifs des *Olympiades de Chimie*.

Synthèses d'additifs alimentaires

chapitre

12 chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'une des deux séances prévues par l'extrait suivant du programme :

B : Créer et reproduire des espèces chimiques (2 séances).

Techniques mises en œuvre lors d'une synthèse

- Conservateur alimentaire : acide benzoïque.
- Colorant alimentaire : amarante.
- Arôme : vanilline.

Compétences exigibles

- Réaliser les opérations suivantes :
 - chauffage à reflux, distillation,
 - lavage d'une phase organique,
 - séchage d'une phase organique liquide,
 - extraction liquide-liquide, séchage d'un solide,
 - cristallisation, recristallisation
- Appliquer des consignes de sécurité.
- Justifier les opérations d'un protocole à partir de données physicochimiques (température de changement d'état, solubilité, pH, densité).
- Calculer un rendement.

Réinvestissements

- Groupes caractéristiques.
- Équilibre chimique.
- Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique.
- Contrôle d'une transformation chimique.

Matériel

1. Synthèse d'un conservateur : l'acide benzoïque

- Un dispositif de chauffage à reflux avec un ballon bicol muni d'une ampoule de coulée.
- Une pipette jaugée de 2,0 mL muni d'un pipeteur.
- Une éprouvette graduée de 10 mL, une de 25 mL, une de 150 mL.
- Un entonnoir.
- Un chauffe-ballon ou un agitateur magnétique chauffant.
- Une pierre ponce ou un barreau ovoïde suivant le moyen de chauffage utilisé.
- Un support, noix, pinces pour montage organique.
- Une pipette Pasteur.
- Un cristalliseur ou récipient en acier pour bain-marie eau-glace.
- Un dispositif de filtration sous pression réduite avec un filtre Büchner.
- Deux erlenmeyers de 150 mL.
- Un verre de montre et un agitateur en verre (pour tester le pH).
- Du papier filtre.
- Un verre de montre.
- Un dispositif de mesure de point de fusion.
- Un ensemble pour chromatographie sur couche mince (bêcher, verre de montre, tubes capillaires, petits tubes à essai dans leur support, ...).
- Une lampe à U.V.
- De l'alcool benzylique.
- Une solution de soude à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- Une solution de permanganate de potassium à $0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- De l'éthanol (alcool à 95°C).
- Une solution d'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Du papier pH.
- De l'eau distillée glacée.
- De l'acétone (propanone), du cyclohexane.
- De l'éther diéthylique.

2. Synthèse d'un colorant : l'hélianthine

- Un erlenmeyer de 100 mL.
- Deux éprouvettes graduées de 10 mL, une de 25 mL.
- Une pipette jaugée de 1,0 mL muni d'un pipeteur.
- Un cristalliseur ou un récipient en acier pour bain-marie eau-glace.
- Un dispositif de filtration sous pression réduite avec un filtre Büchner.
- Deux verres de montre.
- Deux agitateurs en verre.
- Une plaque chauffante ou un agitateur magnétique chauffant et son barreau.
- Une solution de carbonate de sodium à $0,2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- De l'acide sulfanilique.
- Une solution de nitrite de sodium à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de soude à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- N, N-diméthylaniline.
- Du chlorure de sodium et de l'alcool à 90°C .

Expérimenter

Parmi les manipulations suggérées par le programme nous avons retenu la synthèse de l'acide benzoïque ; la synthèse de l'amarante et de la menthone sont proposées en exercices (*exercices 7 et 9*, pages 156-157). Les difficultés rencontrées pour trouver leurs réactifs de synthèse et le coût de ceux-ci nous ont conduit à proposer la synthèse d'un autre colorant, lui aussi diazoïque, l'hélianthine ; des synthèses d'esters sont possibles à partir de *Résoudre un exercice 2*, page 155 ou de *l'exercice 8*, page 157.

1. Synthèse d'un conservateur : l'acide benzoïque

Cette synthèse était déjà traitée dans les anciens programmes. Nous avons choisi de la réaliser à partir de l'alcool benzylique ; elle peut aussi être faite à partir du benzaldéhyde.

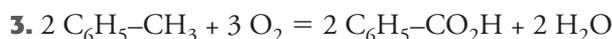
Des aliments et des boissons contiennent les espèces conjuguées du couple acide benzoïque/ion benzoate ; ils sont repérés par les codes E 210 (acide benzoïque), E 211 (benzoate de sodium) et E 212 (benzoate de potassium).

Si après filtration du mélange et acidification du filtrat, le précipité obtenu n'est pas parfaitement blanc et présente des traces marrons de dioxyde de manganèse,

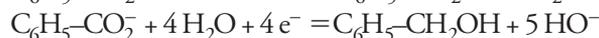
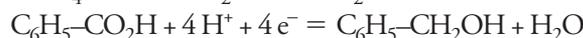
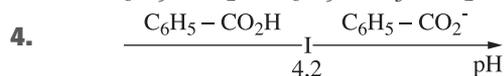
l'ajout d'une pointe de spatule de métabisulfite de sodium ou de dithionite de sodium éliminera ces impuretés en les réduisant.

Réponses aux questions

2. Les boissons light doivent contenir un conservateur car elles ne contiennent pas de sucre qui joue ce rôle dans les boissons ordinairement sucrées.



Cette réaction fait intervenir les couples :

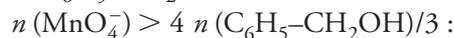
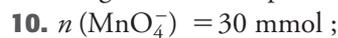


6. En milieu basique, il se forme l'ion benzoate qui reste en solution ; lors de la filtration, seul le précipité de MnO_2 est retenu par le filtre, l'acide benzoïque n'apparaît nettement que pour $\text{pH} < 4,2$. À $\text{pH} = 1$ le mélange contient très peu d'ions benzoate.

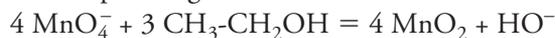
7. L'élevateur à croisillons permet de retirer rapidement le dispositif de chauffage ; c'est une sécurité pour éviter que la réaction ne s'emballe.

9. Le chauffage à reflux permet d'avoir la vitesse de réaction la plus élevée possible sans perdre ni réactifs ni produits.

La pierre ponce permet de réguler l'ébullition et d'homogénéiser la température du mélange.



les ions permanganate sont bien en excès.



11. L'acide éthanoïque $\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$ qui apparaît lors de l'acidification est liquide et soluble dans l'eau ; lors de la seconde filtration il se retrouvera dans le filtrat.

12. Lorsqu'une espèce solide précipite, la solution avec laquelle le mélange est en équilibre est une solution saturée de cette espèce. Plus la température est basse, plus la solubilité de l'acide benzoïque est faible et moins la solution contiendra d'acide benzoïque non précipité.

13. L'ajout de quelques gouttes de solution de nitrate d'argent à un extrait des eaux de rinçage indiquera, en l'absence de précipité, que celles-ci ne contiennent plus d'acide chlorhydrique $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$

$$14. \quad \rho = \frac{n(\text{ac. benz})}{n(\text{alc. benz.})} = \frac{m(\text{ac. benz})}{M(\text{ac. benz}) \cdot n(\text{alc. benz.})}$$

$$= 0,43 m(\text{ac. benz})$$

où $m(\text{ac. benz})$ est exprimé en grammes.

Nous avons trouvé $\rho = 0,67$, soit 67 %.

Ce rendement n'est pas de 100 % car :

– l'avancement maximal n'était peut-être pas atteint ;

- des ions benzoate peuvent être restés dans le précipité d'oxyde manganèse ;
- de l'acide benzoïque a été dissous lors du rinçage à la filtration ;
- de l'acide benzoïque reste en solution lors de la recristallisation, la solution en équilibre avec le solide étant une solution saturée d'acide benzoïque.

15. Ajouter 10 mL d'éther diéthylique au filtrat F , agiter vigoureusement et récupérer la phase organique. Recommencer avec 10 mL d'éther diéthylique ; rassembler les deux extraits puis éliminer le solvant avec, si possible, un évaporateur rotatif. Le solide blanc alors récupéré est de l'acide benzoïque caractérisable par son point de fusion ou une C.C.M.

2. Synthèse d'un colorant : l'hélianthine

De nombreux colorants alimentaires artificiels sont des colorants diazoïques.

Les réactifs nécessaires à la synthèse de l'amarante étant difficiles à se procurer et relativement chers, nous avons préféré synthétiser un colorant diazoïque bon marché même si ce n'est pas un colorant alimentaire.

D'autre part l'amarante ayant été l'objet d'une polémique à propos de son éventuel caractère cancérigène, nous avons préféré éviter de la faire manipuler par les élèves. L'étude du protocole de sa synthèse fait cependant l'objet de l'exercice 9, page 157.

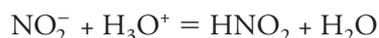
Faire observer les pictogrammes des produits aux élèves et prendre les précautions manipulatoires qui s'imposent (leur faire porter des gants pour manipuler NaNO_2).

L'acide nitreux HNO_2 est instable, il se dismute en ion nitrate et en monoxyde d'azote selon l'équation :



Le monoxyde d'azote formé s'oxyde en dioxyde d'azote roux qui peut éventuellement se dégager lors de la réaction effectuée.

Cette instabilité de HNO_2 justifie qu'on le synthétise *in situ* pour cette synthèse par la réaction acido-basique d'équation :

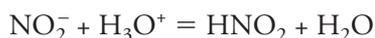


L'utilisation d'une solution de carbonate de sodium favorise la dissolution de l'acide sulfanilique en le transformant en sa base conjuguée.

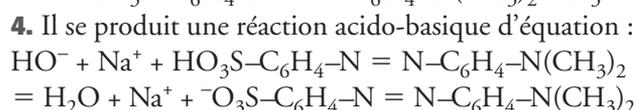
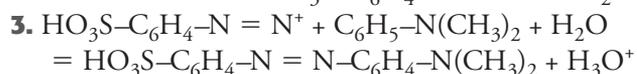
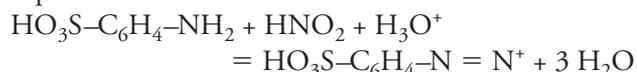
Les colorants diazoïques se décomposent généralement avant de fondre ce qui explique qu'on ne peut les caractériser par leur point de fusion.

Réponses aux questions

2. L'ion nitrite se transforme en son acide conjugué selon :



Équation de la formation de l'ion diazonium :



5. $n(\text{ac.sulf.}) = 5,8 \text{ mmol}$; $n(\text{N, N-dim.}) = 7,9 \text{ mmol}$.
L'acide sulfanilique est le réactif limitant.

$$\rho = \frac{n(\text{hél.})}{n(\text{ac.sulf.})} = \frac{m(\text{hél.})}{M(\text{hél.}) \cdot n(\text{ac.sulf.})} \\ = 0,53 m(\text{hél.}).$$

Nous avons trouvé $\rho = 0,78$, soit 78 %.

6. Dissoudre une pointe de spatule du produit préparé dans 10 mL d'eau ; répartir cette solution dans deux tubes à essai. Au premier ajouter goutte à goutte, tout en agitant, une solution d'acide chlorhydrique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ et au second une solution de soude à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Observer et noter les teintes obtenues (rouge dans le premier, jaune dans le second).

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

1. 1. VRAI.

2. FAUX, disparition de toute trace d'eau.

3. VRAI.

4. FAUX, séparation de liquides miscibles et ayant des températures d'ébullition différentes.

5. FAUX, c'est bien l'espèce la plus volatile qui passe en premier en tête de colonne mais c'est celle qui à la température d'ébullition la plus basse.

2. 1. F : inflammable ; **T :** toxique ; **C :** corrosif ; **Xn :** nocif.

2. F : éviter toute flamme ;

T : porter des gants appropriés ;

C : éviter le contact avec la peau ;

Xn : ne pas respirer les vapeurs.

3. 1. La mesure de la température de fusion ou une chromatographie sur couche mince avec un éluant approprié permettrait de vérifier la pureté du diphenyle.

2. La mesure de la température d'ébullition ou de l'indice de réfraction, ou une chromatographie sur couche mince avec un éluant approprié, permettrait de vérifier la pureté de l'acétate d'amyle.

4. 1. a. Voir le document A, page 350, de *Chimie TS* Hachette, 2006.

b. Voir le document de *L'essentiel*, page 153, ou le document C, page 351 de *Chimie TS* Hachette, 2006.

2. Voir le document D, page 351 de *Chimie TS*, Hachette, 2006.

a. Deux phases : l'eau est la phase inférieure.

b. Deux phases : l'eau est la phase supérieure.

c. Une seule phase : l'eau et l'éthanol étant miscibles.

5. 1. $\rho = n_{\text{exp}}(E)/n_{\text{max}}(E)$ où $n_{\text{exp}}(E)$ est la quantité de E expérimentalement obtenue et $n_{\text{max}}(E)$ la quantité maximale de E attendue.

2. Quelques raisons :

- avancement maximal non atteint ;
- perte au rinçage ;
- présence de l'espèce préparée à saturation dans la solution en équilibre avec le solide.

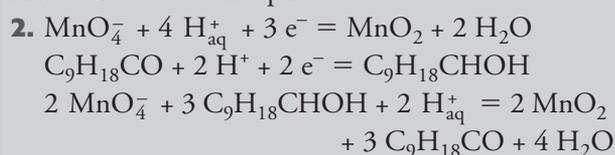
6. 1. ρ (I) = 0,200/0,250 = 0,800 ;
 ρ (II) = 0,145/0,180 = 0,806.

2. ρ (I) = 0,210/0,250 = 0,840 ;
 ρ (II) = 0,145/0,200 = 0,725 ;
 ρ (III) = 0,125/0,160 = 0,781.

Utiliser les acquis

7. A. 1. À 20 °C : menthol solide et menthone liquide.

À 60 °C : tous deux liquides.



B. 3. À 60 °C : mélange liquide homogène.

4. $n(\text{KMnO}_4) = 1,01 \text{ mmol}$;
 $n(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CHOH}) = 1,03 \text{ mmol}$.
 $3n(\text{KMnO}_4) > 2n(\text{C}_9\text{H}_{18}\text{CHOH})$;
 KMnO_4 en excès.

5. Le mélange passe du violet au marron.

C. 6. La phase organique.

7. La phase organique : menthone, cyclohexane ; la phase aqueuse : ions K^+ ; SO_4^{2-} ; H_{aq}^+ ; MnO_4^- .

8. La menthone est la seule extraite par le cyclohexane.

9. L'évaporation du cyclohexane.

D. 10. Oui ; une tache due à la menthone.

11. La révélation par oxydation par MnO_4^- .

8. 1. Voir le dessin de *L'essentiel*, page 153 ou le document C, page 351 de *Chimie TS*, Hachette, 2006.



3. H_2SO_4 apporte les ions H^+ qui catalysent cette réaction.

4. Le liquide recueilli lors de cette distillation est le plus volatil, c'est-à-dire celui qui a la plus basse température d'ébullition, c'est l'ester.

5. Son élimination du milieu a pour conséquence de faire diminuer le quotient de réaction qui devient inférieur à K ; le système évolue spontanément dans le sens direct, sens de la formation de l'ester.

La réaction d'estérification est favorisée.

6. $n(\text{acide}) = 0,525 \text{ mol}$; $n(\text{alcool}) = 0,494 \text{ mol}$;
l'alcool est ici le réactif limitant.

$N(\text{ester}) = 0,397 \text{ mol}$.

$$\rho = \frac{n(\text{ester})}{n(\text{alcool})} = 0,80 \text{ soit } 80 \%$$

7. L'anhydride acétique ou éthanoïque $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$ donne avec le méthanol une réaction totale et assez rapide. S'hydrolysant facilement pour donner l'acide, il doit être utilisé en absence d'eau.

9. 1. En notant B : R-NH_2 , l'ion diazonium s'écrit R-N_2^+

2. Substitution d'un H^+ par RN_2^+

3. a. Réaction acido-basique.

b. Nombreuses alternances de liaisons C-C et C=C

c. Présence de la liaison $-\text{N}=\text{N}-$

4. a. $\text{ANa}_3 = \text{A}^{3-} + 3 \text{Na}^+$; $Q_r = [\text{Na}^+]^3 \cdot [\text{A}^-]$.

b. Lorsque $[\text{Na}^+] \nearrow$, $Q_r > K$ et évolution sens \leftarrow : la précipitation de ANa_3 est favorisée.

5. $n(B) = 6,00 \text{ mmol}$; $n(D) = 6,03 \text{ mmol}$;

B : réactif limitant ; $n(M) = 3,77 \text{ mmol}$, d'où :

$$\rho = 63 \%$$

6. Amarante : indicateur coloré de pH.

10. 1. Le *relargage* favorise la séparation de l'ester de la phase aqueuse.

Le *lavage à l'hydrogénocarbonate de sodium* élimine toute trace d'acide présente dans la phase organique.

Le *rinçage à l'eau distillée* élimine les ions et les espèces solubles dans l'eau présents dans la phase organique.

Le *séchage* élimine toute trace d'eau de la phase organique.

2. Le sulfate de magnésium ou le chlorure de calcium anhydre.

3. $\rho = n_{\text{exp}}(E) / n_{\text{max}}(E)$ où $n_{\text{exp}}(E)$ est la quantité de E expérimentalement obtenue et $n_{\text{max}}(E)$ la quantité maximale de E attendue.

$\tau = x_f / x_{\text{max}}$ où x_f est l'avancement final de la réaction et x_{max} son avancement maximal.

4. a. $K = \frac{n(\text{HCO}_2-\text{C}_2\text{H}_5) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{HCO}_2\text{H}) \cdot n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}$

b. $K = x_f^2 / ((n - x_f) \cdot (n' - x_f))$.

c. $x_{\text{max}} = 0,200 \text{ mol}$; $x_f = 0,164 \text{ mol}$, d'où :
 $\tau = 0,820$.

5. a. $\rho = 0,640$.

b. $\rho < \tau$, car $n_E < x_f$, en effet les opérations de relargage, lavage et rinçage entraînent des pertes de l'ester synthétisé.

Bibliographie

LIVRES

Tout livre de Chimie organique d'enseignement supérieur de Premier cycle notamment :

- *Guide des arômes, colorants, additifs alimentaires*, P. Galtier, J.-P. Delarge, 1976.
- *Les Colorants synthétiques*, M. Hedayatullah, PUF, 1976.
- *E comme additif*, M. Hanssen, Flammarion, 1987.

- *Chimie des couleurs et des odeurs*, M. Capon et coll., Cultures et Techniques, Nantes, 1993.
- *Histoire de la Chimie*, B. Bensaude-Vincent et I. Stengers, La Découverte, 1993.
- *Chimie, option Sciences expérimentales Première S*, A. Durupthy et coll., Hachette, 1994.
- *Traité de chimie organique*, Vollhardt et Schore, De Boeck, 1999.
- *Chimie PC.PC**, Durupthy et coll., H Prépa, Hachette, 2004.

REVUES

- « Enseigner la chimie organique en utilisant des produits courants », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 684, mai 1986.
- « Oxydation of benzaldéhyde to benzoic acide » *Chem 13 News*, n° 202, mars 1991.
- « Quelques expériences chimiques sur les composés alimentaires » *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 708, novembre 1988 et n° 753, avril 1993.

- « Flavonoïdes et anthocyanes », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, novembre, n° 768, novembre 1994.
- « Regards sur l'histoire des colorants artificiels au XIX^e siècle : du rôle de la rosaniline », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 769, décembre 1994.
- « L'authenticité des sirops naturels de grenade par des techniques de laboratoire » *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 812, mars 1999.
- « Actualité chimique », numéros spécial *Chimie et vie quotidienne*, n° 11, novembre 1999.
- « La science dans votre assiette : jeux de couleurs avec les anthocyanes » *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 822, mars 2000.

DOCUMENTS

- Documents annuels ou récapitulatifs des *Olympiades de Chimie*.
- Numéros de la revue *Que choisir* consacrés aux additifs alimentaires, notamment les numéros 273 (juin 1991), 275 (septembre 1991) et 323 (janvier 1996).

Synthèses d'espèces azotées

Programme

Ce chapitre correspond à la seconde séance prévue par l'extrait suivant du programme :

B : Créer et reproduire des espèces chimiques (2 séances).

Techniques mises en œuvre lors d'une synthèse

- Synthèse d'une imine présentant les propriétés d'un cristal liquide.
- Synthèse d'un amide à propriétés analgésiques : le paracétamol.
- Synthèse d'un polyamide : le nylon.

Compétences exigibles

- Réaliser les opérations suivantes : chauffage à reflux, distillation, lavage d'une phase organique, séchage d'une phase organique liquide, extraction liquide-liquide, séchage d'un solide, cristallisation, recristallisation.
- Appliquer des consignes de sécurité.
- Justifier les opérations d'un protocole à partir de données physicochimiques (température de changement d'état, solubilité, pH, densité).
- Calculer un rendement.
- Reconnaître le groupe caractéristique amide.

Réinvestissements

- Groupes caractéristiques.
- Équilibre chimique.
- Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique.
- Contrôle d'une transformation chimique.

Matériel

1. Les groupes amides et imines

- Une hotte fixe ou mobile.
- Un erlenmeyer de 150 mL éventuellement fixé sur un support.
- Un cristallisateur contenant un mélange eau-glace pilée.
- Une pipette simple muni de son pipeteur ou une pipette Pasteur.
- Des lunettes et des gants de protection.
- Du chlorure de benzoyle.
- Une solution concentrée commerciale d'ammoniac.
- Des tubes à essai dans leur portoir.
- Une solution de 2,4-dinitrotriphénylhydrazine.
- Du benzaldéhyde et de l'acétone.

2. Synthèse d'un amide : le paracétamol

- Un erlenmeyer de 250 mL muni d'un condenseur à air et un erlenmeyer de 100 mL.
- Un agitateur magnétique chauffant ou une plaque chauffante.
- Un barreau magnétique ou une pierre ponce.
- Une éprouvette graduée de 10 mL et une de 25 mL.
- Un cristallisateur pour bain-marie chaud.
- Une pipette graduée de 5 mL.
- Un bain-marie eau-glace.
- Un dispositif de filtration avec filtre Büchner ou à verre fritté.
- Du papier filtre.
- Un verre de montre.

- Un dispositif pour prise de point de fusion.
- Un ensemble pour chromatographie sur couche mince (cuve, verre de montre, petits tubes à essai dans leur portoir, tubes capillaires, ...).
- Une lampe à U.V.
- Du para-aminophénol et de l'acide acétique.
- De l'anhydride éthanoïque et de l'eau distillée.
- De l'acétate de butyle et du cyclohexane.
- De l'acide formique ou méthanoïque.

3. Synthèse de polyamides : les nylons

- Un bécher bas de 150 mL.
- Deux éprouvettes graduées de 15 mL.
- Un crochet ou une pince à épiler.
- Une baguette en verre ou un agitateur.
- Une solution de dichlorure d'hexanedioyle à 5 % dans le dichlorométhane.
- Une solution d'hexaméthylènediamine ou hexane-1,6-diamine dans l'eau.

4. Synthèse d'une imine ayant un comportement de « cristal liquide »

- Un dispositif de chauffage à reflux avec un ballon monocol.
- Un agitateur magnétique chauffant ou un chauffe-ballon.
- Un barreau magnétique ou une pierre ponce.
- Une éprouvette graduée de 10 mL.
- Un cristalliseur ou un récipient pour bain-marie eau-glace.
- Une pipette graduée de 5 mL.
- Un bécher de 50 mL.
- Un dispositif de filtration avec filtre Büchner ou à verre fritté.
- Du papier filtre.
- Deux verres de montre.
- Deux pipettes Pasteur.
- 4-heptyloxybenzaldéhyde et 4-butylaniline.
- De l'éthanol (alcool à 95°) et de l'acide éthanoïque.

Expérimenter

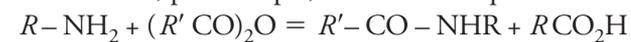
L'introduction de groupes caractéristiques nouveaux nécessite, dans ce chapitre, de faire un peu de cours avant de commencer les Travaux pratiques.

1. Les groupes amides et imines

Le groupe amide $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} - \text{N} - \text{H} \end{array}$ n'étant plus au programme de Chimie Terminale S doit être présenté en Spécialité. Nous proposons d'introduire ce développement par une manipulation très facile à réaliser. Il est conseillé de montrer aux élèves le modèle moléculaire du benzamide. Bien observer les pictogrammes des réactifs utilisés et respecter les consignes de manipulation qui en

découlent ; utiliser de petites quantités de chlorure de benzoyle.

Dans l'équation, nous n'avons pas fait apparaître HCl ; bien évidemment, en présence d'un excès d'ammoniac, cet acide réagit pour donner $\text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$. Notons que lors d'une synthèse au laboratoire, on réalise très souvent cette réaction en présence d'une amine tertiaire ou de la pyridine dont le but est de « fixer » HCl. Indiquer aux élèves que les anhydrides d'acide peuvent remplacer les chlorures d'acyle dans la synthèse des amides selon, par exemple, la réaction d'équation :



La synthèse du paracétamol illustre cette réaction. Le programme demande aux élèves de savoir reconnaître le groupe amide.

Pour présenter le *groupe imine*, les expériences proposées, déjà vues en Première S, peuvent être effectuées par les élèves. Elles permettent d'introduire simplement la notion de groupe imine ; les hydrazones ne sont pas généralement considérées comme de vraies imines mais possèdent un groupe identique à celui présent dans les imines : $>\text{C} = \text{N}-$. Ce groupe se retrouve dans de nombreux cristaux liquides (voir le § 4, page 162).

Bien respecter l'ordre d'introduction des réactifs, les hydrazones étant solubles dans un excès de composés carbonyles. L'hydrazone du benzaldéhyde est beaucoup plus rouge que celle de l'acétone en raison d'un grand nombre de liaisons délocalisées dans le premier cas.

Aucune exigence du programme sur le groupe imine.

Trois Travaux pratiques sont proposés :

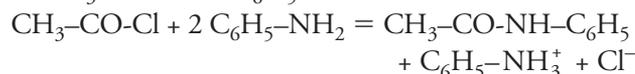
– le premier, la synthèse du paracétamol (page 160), plus classique et plus facile à mettre en œuvre paraît incontournable ;

– la manipulation proposée sur les nylons (page 161) pourrait être réalisée par le professeur ;

– la manipulation sur les cristaux liquides (page 162) peut poser des problèmes d'approvisionnement en réactifs.

Réponses aux questions

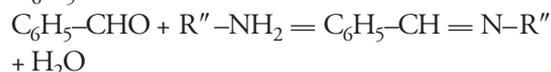
1. $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$



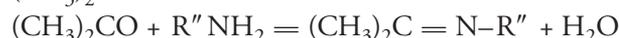
2. benzaldéhyde : $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$

propanone : $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH} = \text{N}-\text{R}''$:



$(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{N}-\text{R}''$:



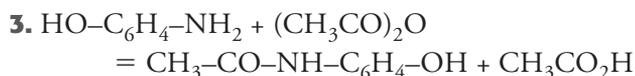
2. Synthèse d'un amide : le paracétamol

Cette synthèse d'un médicament très utilisé comme analgésique et antipyrétique permet de revenir sur la purification d'un solide par recristallisation.

La manipulation proposée est très classique et figurait dans l'ancien programme de Chimie Terminale S.

Réponses aux questions

2. Le chauffage favorise la dissolution du para-aminophénol. L'acide acétique est ici un solvant ; en réagissant avec la base azotée Ar-NH_2 il favorise sa dissolution ; peut-être joue-t-il aussi un rôle catalytique.



4. Le paracétamol étant très peu soluble dans l'eau froide, on rince à l'eau glacée afin d'éviter de trop perdre de produit lors du rinçage.

5. Le para-aminophénol étant soluble à chaud et à froid dans l'eau, cette impureté du paracétamol reste dans l'eau lors de la recristallisation.

Le paracétamol est lui soluble à chaud et peu soluble à froid dans l'eau, d'où la technique.

On utilise une quantité minimale d'eau bouillante pour la recristallisation afin que la quantité de paracétamol qui reste dans la solution en fin de recristallisation soit la plus faible possible.

En effet, si s est la solubilité du paracétamol à la température du bain-marie eau-glace, la quantité n de paracétamol qui reste en solution vaut $n = V \cdot s$ où V est le volume de la solution lors de la recristallisation.

Complément

L'observation d'un diagramme binaire solide liquide avec liquides miscibles et solides non miscibles permet de bien comprendre la nécessité de refroidir le plus possible et d'utiliser un minimum de solvant.

6. En pesant les cristaux à intervalles de temps réguliers on pourra estimer qu'ils seront secs lorsque la masse trouvée restera constante.

7. $n(\text{para-amin.}) = 25 \text{ mmol}$;
 $n(\text{anh. éth.}) = 37 \text{ mmol}$.

Le para-aminophénol est le réactif limitant.

$$\rho = \frac{n(\text{amide})}{n(\text{para-amin.})} \\ = \frac{m(\text{amide})}{M(\text{amide}) \cdot n(\text{para-amin.})} \\ = 0,265 \cdot m(\text{amide}).$$

Nous avons trouvé $\rho = 71 \%$.

Ce rendement n'est pas de 100 % car :

– l'avancement maximal n'était peut-être pas atteint ;
– du paracétamol a été dissous lors du rinçage à la filtration ;

– du paracétamol reste en solution lors de la recristallisation, la solution en équilibre avec le solide étant une solution saturée de paracétamol.

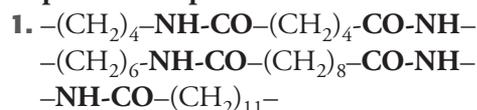
8. Si le dépôt du tube T_3 donne une seule tache, le paracétamol préparé est pur, dans le cas contraire il est impur.

3. Synthèse de polyamides : les nylons

La manipulation proposée peut être réalisée en Travaux pratiques ; cependant vue sa brièveté elle peut également

être faite en « expériences de cours » pour illustrer la notion de polyamides durant la séance précédente.

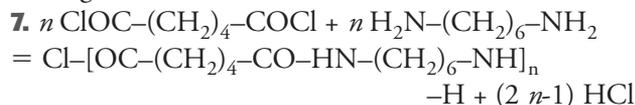
Réponses aux questions



3. Dans une polycondensation il y a élimination d'une « petite » molécule (eau, chlorure d'hydrogène, ...) ce qui n'est pas le cas dans une polyaddition. D'autre part un polymère de polyaddition a la même composition massique que son monomère, ce qui n'est pas le cas pour une polycondensation.

4. Protéines ; liaison peptidique.

6. La première solution introduite est la plus dense d'où son introduction en premier pour éviter un mélange non désiré des réactifs.



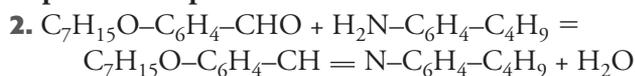
8. Le chlorure d'hydrogène est un acide, il réagit avec la base hexane-1,6-diamine ou avec l'eau.

4. Synthèse d'une imine ayant un comportement de « cristal liquide »

Le T.P. présenté est une manipulation proposée il y a quelques années dans le cadre des *Olympiades de Chimie* où des industriels avaient fourni les principaux réactifs.

La recherche documentaire sur les cristaux liquides est passionnante.

Réponses aux questions



3. L'éthanol est ici un solvant

4. L'acide éthanoïque peu favoriser la dissolution de la base azotée et catalyser la réaction.

5. Les cristaux liquides sont solubles dans l'éthanol à chaud d'où la nécessité, pour obtenir un bon rendement, de les rincer à froid.

6. L'imine préparée est soluble à chaud dans l'éthanol mais peu soluble à froid, alors que l'amine et l'aldéhyde, qui peuvent éventuellement constituer les impuretés, y sont solubles à chaud et à froid, d'où le choix de ce solvant.

7. $n(\text{amine}) = 4,3 \text{ mmol}$; $n(\text{aldéhyde}) = 4,0 \text{ mmol}$; le benzaldéhyde est le réactif limitant.

$$\rho = \frac{n(\text{imine})}{n(\text{aldéhyde})} \\ = \frac{m(\text{imine})}{M(\text{imine}) \cdot n(\text{aldéhyde})} \\ = 0,71 m(\text{imine}).$$

Nous avons trouvé environ 45 %. Il n'est pas de 100 % car l'avancement maximal n'a peut-être pas été atteint, des pertes de produits se sont produites au lavage et à la recristallisation, ...

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

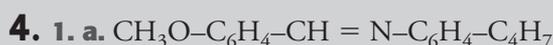
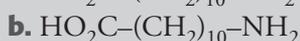
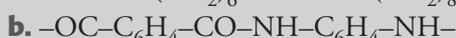
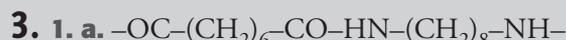


2. a. caféine : amides (2) ; amines (2).

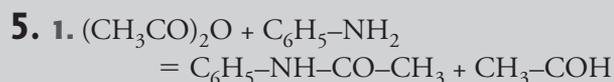
b. asparagine : amine ; acide carboxylique ; amide.

c. aspartame : acide carboxylique ; amine ; amide ; ester.

d. piracétam : amides (2).



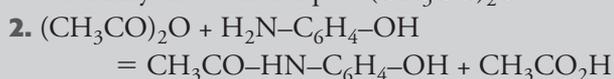
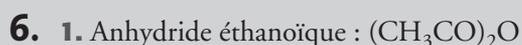
b. n mol de diamine et $2n$ mol d'aldéhyde.



2. Le mélange eau-acide acétique est le solvant le plus indiqué.

3. L'acétanilide souillé est dissout à chaud dans un volume minimum du mélange eau-acide acétique, le mélange alors obtenu est refroidi dans un mélange glace-sel. L'acétanilide pur cristallise, alors que l'aniline reste en solution.

Utiliser les acquis



3. Voir le *document 5*, page 142.

4. Purifier le paracétamol, soluble dans l'eau chaude et peu soluble dans l'eau froide.

5. Le produit brut est impur, le produit recristallisé est pur.

6. Par la mesure de la température de fusion du solide obtenu.

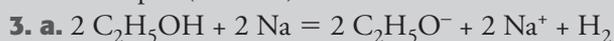
7. a. $n(\text{A}) = 58$ mmol ; $n(\text{para-amin.}) = 38,5$ mmol. A est en excès.

b. L'un est un solvant l'autre est le réactif en excès.

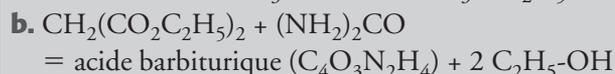
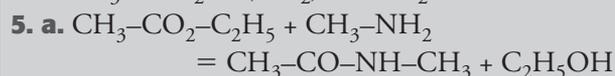
8. $n(\text{P.P.})_{\text{max}} = 38,5$ mmol ; $n(\text{P.P.})_{\text{réel}} = 20,4$ mmol ; $\rho = 52\%$.

7. 1. Voir tout dictionnaire.

2. Éthanol pur (sans eau).



b. Afin d'éviter toute destruction du sodium par l'eau.



6. $n(\text{urée}) = 20$ mmol ; $n(\text{malon.}) = 20$ mmol ;

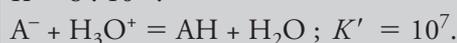
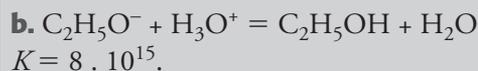
$n(\text{ac.barb.}) = 11,9$ mmol.

$\rho = 59\%$.

7. Recristallisation pour purifier car l'acide barbiturique est soluble dans l'eau à chaud mais pas à froid.

8. Par la température de fusion.

9. a. Sous la forme A^-

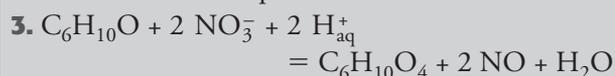


8. 1. a. Dihydrogène H_2

b. Ammoniac : NH_3 .

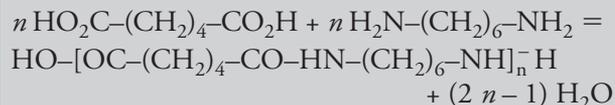
2. IV \rightarrow V : oxydoréduction.

VI \rightarrow VII : acidobasique.



4. $\rho_{\text{tot}} = (\rho)^8 = 27\%$. Nécessité d'améliorer chaque rendement.

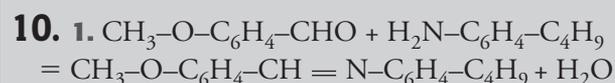
5.



9. 1. nylon-6 : $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_5-\text{CO}-$

nylon-12 : $-\text{HN}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{CO}-$

2. Motif du Kevlar[®] :



2. a. Un cristal liquide correspond à un état de la matière intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. Il est constitué de molécules organiques qui peuvent, selon les conditions expérimentales, s'orienter parallèlement les unes aux autres donnant ainsi un ordre local.

b. Le M.B.B.A. est un cristal liquide de type *bâtonnet* car sa molécule a une forme allongée.

3. Les deux réactifs sont solubles à froid et à chaud dans l'éthanol absolu alors que le M.B.B.A. n'y est soluble qu'à chaud.

4. Le M.B.B.A. souillé est dissous à chaud dans un volume minimum d'éthanol absolu, le mélange alors obtenu est refroidi dans un mélange glace-sel. Le M.B.B.A. pur cristallise alors que les impuretés restent en solution.

5. $n(\text{B}) = 0,030$ mol ; $n(\text{M}) = 0,020$ mol ;

$n(\text{M.B.B.A.}) = 0,015$ mol ; $\rho = 0,77$.

6. Le *para*-méthoxybenzaldéhyde réduit la liqueur de Fehling, un précipité rouge de Cu_2O apparaît lors de la réaction.

Bibliographie

LIVRES

- Tout livre de Chimie organique d'enseignement supérieur de Premier Cycle notamment :
- *Histoire des plastiques*, BD, Infoplast, EDI, 1982.
- *Initiation aux plastiques et aux composites*, G. Chrétien, Tec. et Doc, 1990.

- *Chimie industrielle*, R. Perrin et J.-P Scharff, Masson, 1993.
- *Traité de chimie organique*, Volhardt et Schore, Éditions De Boeck, 1999.
- *Chimie PC. PC**, A. Durupthy et coll., H Prépa, Hachette, 2004.
- *L'Encyclopædia Universalis*, article « Cristaux liquides ».

DOCUMENTS

- Documents annuels ou récapitulatifs des *Olympiades de Chimie*.

Dosages par étalonnage

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :
C : Effectuer des contrôles de qualité (4 séances).

Techniques mises en jeu et activités

A. Étalonnage (1 séance)

- Ions fer dans un vin ou dans une bande magnétique.
- « Chlore dans une eau de piscine ».
- Colorant alimentaire dans des confiseries.
- Cuivre dans un lait.
- Bleu de méthylène dans un collyre.

Compétences exigibles

- Distinguer un dosage par étalonnage d'un dosage par titrage d'après le protocole expérimental.
- Exploiter une courbe d'étalonnage.

Réinvestissements

Grandeurs physiques : absorbance, conductance, pH.

Matériel

1. Utilisation de la conductimétrie

- Une fiole jaugée de 50,0 mL.
- Une pipette jaugée de 5,0 mL et un pipeteur.
- Un conductimètre et la notice d'étalonnage.
- Six béchers et un thermomètre.
- La solution pour étalonner le conductimètre

- Des solutions de sulfate de magnésium de concentrations 10,0 ; 8,0 ; 6,0 ; 4,0 ; 2,0 mmol · L⁻¹.
- Une ampoule de sulfate de magnésium.
- Une solution de sulfate de magnésium diluée 100 fois.
- De l'eau distillée

2. Utilisation de la spectrophotométrie

2.1 Dosage du bleu de méthylène dans un collyre

- Dix tubes à essai et leur bouchon.
- Deux burettes graduées.
- Trois béchers de 100 mL.
- Un spectrophotomètre et des cuves.
- Une solution S₀ de bleu de méthylène à 10,0 mg · L⁻¹.
- De l'eau distillée et du collyre.
- Une solution de collyre diluée 50 fois.

2.2 Dosage de l'élément fer dans un vin blanc

- Neuf tubes à essai + sept bouchons.
- Une fiole jaugée de 100 mL et son bouchon.
- Une pipette jaugée de 10,0 mL.
- Quatre pipettes graduées de 5,0 mL et un pipeteur.
- Deux burettes graduées.
- Un erlenmeyer de 100 mL et son bouchon.
- Un entonnoir et une spatule.
- Un bécher de 100 mL.
- Du papier-filtre.
- Une solution de sulfate de fer(III)
- Une solution de thiocyanate de potassium à 2 mol · L⁻¹.
- Du sel de MOHR.
- Une solution acidifiée de sel de MOHR à 0,50 g · L⁻¹ en ions fer(II).
- De l'eau distillée.
- Une solution d'acide sulfurique à 6 mol · L⁻¹.

- Une solution d'eau oxygénée à 20 volumes.
- Une solution d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Du vin blanc.
- Du noir de carbone.

Expérimenter

Il nous semble important, dans ce chapitre, de présenter les deux types de dosage par étalonnage qui font l'un et l'autre l'objet de sujets de baccalauréat.

1. Utilisation de la conductimétrie

Ce T.P. peut donner lieu, en cours d'année, à un exemple de T.P. évalué. C'est dans ce but que l'on ne fait réaliser qu'une seule solution étalon. Dans ce cas, on peut adapter le texte du T.P. évalué sur le dosage du chlorure de calcium dans un déshydratant qui figure dans le livre élève.

Réponses aux questions

1. *Hypomagnésémie* : manque de magnésium.
Arythmie cardiaque : trouble du rythme cardiaque.
2. $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
3. Espèces chimiques présentes : $\text{Mg}^{2+}(\text{aq})$, $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ et $\text{H}_2\text{O}(\ell)$.
4. Dans le cas d'une solution diluée, la conductivité σ est telle que :

$$\sigma = \lambda_{\text{Mg}^{2+}} \cdot [\text{Mg}^{2+}] + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}} \cdot [\text{SO}_4^{2-}]$$

Or $[\text{Mg}^{2+}] = [\text{SO}_4^{2-}] = C$, on en déduit :

$$\sigma = (\lambda_{\text{Mg}^{2+}} + \lambda_{\text{SO}_4^{2-}}) \cdot C.$$

La conductivité est dans ce cas proportionnelle à la concentration C .

5. La conductivité dépend de la concentration C . Elle peut donc être utilisée comme technique de dosage par étalonnage. Il suffit de comparer la conductivité de la solution de concentration inconnue à celle de solutions étalons contenant la même espèce de concentration connue.

6. $C_5 = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. Prélever avec une pipette jaugée ou graduée 5,0 ml de solution S_0 , les verser dans une fiole jaugée de 50 mL. Compléter avec de l'eau jusqu'au trait de jauge. Boucher et homogénéiser.

8. On mesure les conductivités dans cet ordre pour que d'éventuelles traces de solutions concentrées ne modifient pas la valeur de la conductivité. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire de rincer la sonde conductimétrique entre chaque mesure.

9. Le graphe est une droite passant par l'origine pour $0 < C < 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

10. $C = 6,4 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et donc, dans l'ampoule :

$$C_a = 0,64 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

11. $m = C_a \cdot V \cdot M = 1,6 \text{ g}$.

2. Utilisation de la spectrophotométrie

2.1 Dosage du bleu de méthylène dans un collyre

Le bleu de méthylène ou chlorure de méthylthionium est présent dans des collyres destinés à traiter des infections bactériennes superficielles de l'œil. Nous avons utilisé le collyre Laiter bleu qui contient 2 mg de bleu de méthylène pour 10 mL de collyre.

Les solutions de bleu de méthylène sont très colorées. Nous avons préparé d'abord 250 mL de solution à $1,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à partir de bleu de méthylène en poudre, puis la solution S_0 par dilution.

Il ne nous a pas semblé nécessaire de faire réaliser ce travail aux élèves.

Pour des raisons d'économie (conditionnement du collyre en très petit volume, pour un groupe de Travaux pratiques il faudrait acheter de nombreux flacons de collyre), nous donnons aux élèves la solution de collyre diluée. En revanche, ils devront indiquer comment diluer 50 fois le collyre commercial.

La manipulation peut être faite avec un spectrophotomètre utilisé avec la longueur d'onde de 660 nm. On peut également utiliser des colorimètres et, dans ce cas, choisir un filtre qui absorbe une radiation contenue dans la zone où A est grande. Un filtre absorbant une longueur d'onde de 590 nm convient.

Réponses aux questions

1. *Collyre* : médicament utilisé dans des affections oculaires.
2. Le collyre utilisé contient du bleu de méthylène, espèce chimique colorée.
3. Pour une solution diluée contenant une seule espèce colorée, l'absorbance A est proportionnelle à la concentration C de cette espèce.

4.

$t \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1})$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$V_{S_0} \text{ (mL)}$	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
$V_{\text{eau}} \text{ (mL)}$	9,0	8,0	7,0	6,0	5,0
A	0,164	0,325	0,495	0,650	0,809

$t \text{ (mg} \cdot \text{L}^{-1})$	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$V_{S_0} \text{ (mL)}$	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0
$V_{\text{eau}} \text{ (mL)}$	4,0	3,0	2,0	1,0	0
A	0,926	1,134	1,254	1,404	1,52

5. Pour effectuer des mesures précises, il faut utiliser une radiation de longueur d'onde égale (ou voisine) du maximum d'absorption. On choisit ici une longueur d'onde égale à 660 nm.

6. et 7. Les résultats indiqués dans le tableau ci-dessus permettent de tracer la courbe $A = f(t)$ et de vérifier ainsi la validité de la loi de BEER-LAMBERT dans ce domaine de concentration.

8. La dilution est nécessaire pour obtenir une solution dont la concentration appartient à la zone d'étalonnage.

9. et 10. Pour le collyre dilué, $A = 0,639$. À l'aide de la représentation graphique, on obtient une concentration massique égale à $4,0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Pour le collyre commercial, $t = 0,20 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ce qui correspond à l'indication du fabricant.

2.2 Dosage de l'élément fer dans un vin blanc

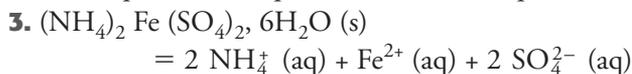
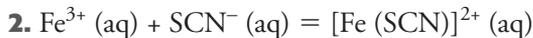
Pour la décoloration du vin, il faut employer du noir de carbone végétal préparé de façon physique et non par voie chimique. Cependant, pour éviter d'avoir à décolorer le vin, il est possible d'utiliser un vin blanc très peu coloré et de prendre comme référence pour l'absorbance le vin blanc lui-même.

L'eau oxygénée, en excès dans les différents mélanges, oxyde lentement les ions thiocyanate, ce qui provoque la destruction de l'ion complexe et la décoloration de la solution. Il est donc nécessaire d'utiliser l'échelle de teintes le plus rapidement possible après sa préparation.

Il est possible de faire une évaluation de l'ordre de grandeur de la concentration à partir de l'échelle de teintes ou bien de faire un dosage par étalonnage en mesurant l'absorbance.

Réponses aux questions

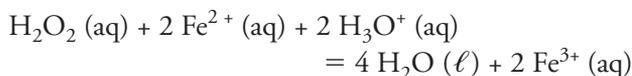
1. L'élément fer dans le vin provient essentiellement du matériel utilisé lors des vendanges, de la vinification et du sol.



Dans le sel de MOHR, l'élément fer se trouve sous forme d'ions fer(II).

4. Non.

5. L'eau oxygénée oxyde l'ion Fe^{2+} en ion Fe^{3+} qui donne alors avec l'ion thiocyanate l'ion complexe coloré.



6. Il suffit de reprendre l'expérience en remplaçant le sel de MOHR par le vin.

7. $m = 1,75 \text{ g}$.

8. Prélever 10 mL de solution S_0 à l'aide d'une pipette jaugée, les introduire dans une fiole jaugée de 100 mL et ajouter de l'eau jusqu'au trait de jauge.

9. et 10.

Tube n°	1	2	3	4	5	6
$V_{S'_0}$ (mL)	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
V_{eau} (mL)	7,0	6,5	6,0	5,5	5,0	4,5
t_{Fe} ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	2,5	5,0	7,5	10,0	12,5	15,0
A	0,197	0,388	0,590	0,775	0,980	1,17

11. On se place au voisinage de l'absorption maximale pour améliorer la sensibilité des mesures et la précision du dosage.

12. La solution est orangée, donc elle absorbe des radiations ayant la couleur complémentaire c'est-à-dire bleu vert.

13. Voir tableau ci-dessus.

S'autoévaluer

1. 1. a. 2. c. 3. b ou d.

2. 1. Le graphe $\sigma = f(C)$ est une droite passant par l'origine car la solution de chlorure de sodium étant diluée, la conductivité est proportionnelle à la concentration.

$$2. C_0 = 5,2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$3. 1. \text{ Pour } 0 < C < 8,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$2. C_{\text{max}} = 14 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$3. C = 6,6 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$4. 1. C_1 = 50 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}; C_2 = 25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}; \\ C_3 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}; C_4 = 2,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

2. Le graphe est une droite passant par l'origine.

$$3. C = 29 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Utiliser les acquis

$$5. 1. C = 4,9 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$C_0 = 0,49 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$2. m = 1,1 \text{ g}.$$

6. 1. On procède à une dilution de facteur de dilution égal à 2. On prélève à l'aide d'une pipette jaugée $V_0 = 5,0 \text{ mL}$ de solution mère et on utilise la fiole jaugée de volume $V_1 = 10,0 \text{ mL}$.

2. $\lambda < 400 \text{ nm}$ domaine des ultraviolets.

3. A augmente lorsque c augmente. Or $A_2 > A_1$ donc $c_2 > c_1$: le café 2 sera plus excitant que le café 1.

4. Sur le document 1, pour $\lambda = 271 \text{ nm}$ on lit $A = 0,5$. À l'aide du document 2, on en déduit $c = 16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

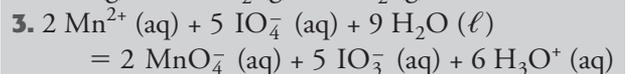
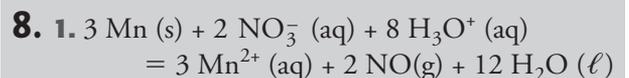
5. D'après le document 1, on constate que pour une même concentration, $A(228) < A(271)$.

Sur le document 3, pour une même concentration, $A_2 > A_3$ donc la droite (3) correspond à l'étalonnage effectué à 228 nm.

7. 1. Décolorer le Coca-Cola®.

$$2. t_0 = 1,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1};$$

$$t(\text{Coca-Cola}^{\text{®}}) = 5,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}.$$



4. Régler l'absorbance au zéro avec une solution incolore.

$$5. t (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = (0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0).$$

$$7. t(\text{échantillon}) = 5,3 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

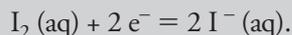
$$t(S') = 2,65 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$t(S) = 2,65 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$8. m(\text{Mn}) = 0,265 \text{ g}, \text{ soit } 26,5 \text{ \%}.$$

9. 1. $n_D = 4,0 \times 10^{-4}$ mol de diode initialement introduit.

2. a. Le diiode est réduit :



b. Si I_2 est réduit alors $RCOH(aq)$ est oxydé, $RCOH(aq)$ est donc un réducteur. Tandis que $RCOO^-(aq)$ est un oxydant.

3. a.

Équation	I_2	+	$3HO^-$	+	$RCOH$	=	$RCOO^-$	+	$2H_2O$	+	$2I^-$
État initial	n_D		excès		n_G		0		grande		0
État final	$n_D - x_f$		excès		$n_G - x_f$		x_f		grande		$2x_f$

b. En supposant la réaction totale, alors :

$$x_f = x_{\max} = n_G.$$

D'après le tableau d'avancement, on retrouve :

$$n_G = n_D - n_R$$

4. a. Cette courbe est une droite passant par l'origine. Elle est la représentation graphique d'une fonction linéaire. Il y a proportionnalité entre A et $[I_2(aq)]$.

De plus cette courbe est une courbe d'étalonnage.

b. Par lecture graphique, pour $A = 1,5$:

$$[I_2(aq)] = 3,0 \text{ mmol} \cdot L^{-1}.$$

Dans le livre élève imprimé en mars 2007, le graphe comporte des erreurs de graduation, il indique notamment $30 \text{ mmol} \cdot L^{-1}$ au lieu de $3,0$.

Le couple oxydant/réducteur correspondant est :



c. Au bout d'une demi-heure, il reste encore du diiode, seule espèce colorée : c'est le réactif en excès. Donc le glucose est le réactif limitant de la transformation car les ions HO^- ont été introduits en excès.

La correction a été faite dans l'édition suivante.

$$n_R = [I_2(aq)] \times V = 3,0 \times 10^{-3} \times 50 \times 10^{-3} = 1,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

c. $n_G = n_D - n_R = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$

d. Dans 2,0 mL de jus de fruit, il y a :

$$n_G = 2,5 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

Dans 1 L, soit 1 000 mL de jus de fruit, il y a n'_G mol de glucose avec $n'_G = 1,3 \times 10^{-1} \text{ mol}$ de glucose.

$m_G = n'_G \cdot M_G = 23 \text{ g}$ de glucose dans 1 L de jus de fruits.

Bibliographie

LIVRES

- *Le vin, de l'analyse à l'élaboration*, D. Delande et coll., Tec et Doc, 1990.
- *Chimie, option Sciences expérimentales Première S*, A. Durupthy et coll. Hachette, 1994.
- *Chimie au lycée, mise au point et perspectives*, R. Gleize, collection Focus, CRDP, Grenoble, 2001.

REVUES

- « Le fer et le vin », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 775, juin 1995.

- « L'analyse du vin », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 775, juin 1995.

DOCUMENTS

- *Recueils des Olympiades de Chimie*, 1992 (volumes 1 et 2), 1994, 1998, 2000.
- Recueil des quatre premières *Olympiades*.

CASSETTE VIDÉO

- *Chimie des matériaux* (volume 1), Collection In situ, Hachette, 2002.

Titrages d'oxydoréduction

chapitre

15

chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

C : Effectuer des contrôles de qualité.

Concernant les « contrôles de qualité », chaque fois que possible, il est demandé de comparer les résultats relatifs à la détermination d'une quantité de matière à des normes fournies.

Techniques mises en jeu et activités

B. Titrage direct (d), indirect (i)

1. Réaction d'oxydoréduction (1 séance)

- Vitamine C dans un jus de citron (d ou i).
- Éthanol dans un vin (i).
- Eau oxygénée officinale (d).
- Eau de Javel (i).
- Dioxyde de soufre total dans un vin blanc (i).
- Ions fer dans un produit phytosanitaire, un minéral ou une bande magnétique (i).

Compétences exigibles

- Exploiter un titrage.
- Distinguer un titrage direct d'un titrage indirect d'après le protocole expérimental.

Réinvestissements

- Réactions d'oxydoréduction.
- Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique.
- Équivalence.

Matériel

1. Comment titrer la vitamine C ?

1.2 Titrage direct

- Une balance électronique.
- Un presse-agrumes.
- Un entonnoir et son support.
- Deux béchers et deux erlenmeyers.
- Une éprouvette graduée de 50 mL.
- Une pipette jaugée de 10,0 mL et un pipeteur ou une propipette.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Une burette graduée de 25 mL et son support.
- Un peu de coton.
- Une petite spatule en cas d'utilisation de thiodène.
- Un compte-gouttes en cas d'utilisation d'empois d'amidon.
- Un citron.
- De l'empois d'amidon ou du thiodène.
- Une solution de diiode à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un morceau de papier filtre blanc.

1.3 Titrage indirect

- Une balance électronique.
- Un presse-agrumes.
- Un entonnoir et son support.
- Deux béchers et deux erlenmeyers.
- Une éprouvette graduée de 25 mL.
- Une pipette jaugée de 10,0 mL et un pipeteur ou une propipette.
- Une pipette jaugée ou graduée de 20,0 mL.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Une burette graduée de 25 mL et son support.
- Un peu de coton.

- Une petite spatule en cas d'utilisation de thiodène.
- Un compte-gouttes en cas d'utilisation d'empois d'amidon.
- Un citron.
- De l'empois d'amidon ou du thiodène.
- Une solution de diiode à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de thiosulfate de sodium à $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une pissette d'eau distillée.
- Un morceau de papier filtre blanc.

Il est intéressant de travailler en utilisant, pour les deux titrages, le jus d'un même citron mais, selon la teneur en jus des citrons utilisés, il pourra être nécessaire de recommencer : presser le citron, filtrer le jus obtenu, mesurer son volume, etc.

2. Titration de l'eau de Javel

- Des pipettes jaugées de 5,0 mL et 10,0 mL et une propipette ou un pipeteur.
- Une fiole jaugée de 50,0 mL.
- Une éprouvette graduée de 25 mL.
- Un erlenmeyer.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Une burette de 25 mL et son support.
- Une petite spatule en cas d'utilisation de thiodène.
- Un compte-gouttes en cas d'utilisation d'empois d'amidon
- De l'eau de Javel.
- Une solution d'iodure de potassium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de thiosulfate de sodium à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Du thiodène ou de l'empois d'amidon.
- Une pissette d'eau distillée.

Expérimenter

1. Comment titrer la vitamine C ?

Les élèves ont déjà utilisé l'empois d'amidon ou le thiodène plusieurs fois pour réaliser un titrage iodométrique. Il permet de bien repérer l'apparition, ou la disparition, du diiode dans une solution.

La coloration observée, lorsqu'on ajoute de l'empois d'amidon dans une solution de diiode, est due à la formation d'un complexe entre la molécule de diiode et l'amidon. Celui-ci est un polymère du glucose constitué de deux types de chaînes : l'amylose à chaîne linéaire et l'amylopectine à chaîne ramifiée. Ces chaînes s'enroulent en hélice et les molécules de diiode pénètrent à l'intérieur de ces hélices. Le complexe formé a généralement une couleur très foncée : bleu noir. Cependant, parfois, on peut observer une couleur marron : cela dépend de la longueur des chaînes dans le polymère.

Il s'agit d'un titrage colorimétrique : les élèves devront veiller à disposer un morceau de papier filtre blanc entre

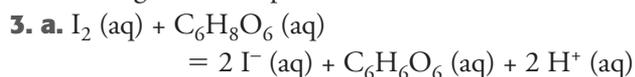
l'erlenmeyer et l'agitateur magnétique de façon à être dans de bonnes conditions pour repérer la fin du titrage.

Réponses aux questions

1. On reconnaît les groupes hydroxyle **OH** et ester **R - COO - R'**.

Les familles auxquelles ils appartiennent sont, respectivement celles des alcools primaire, secondaire et celle des esters.

Les deux groupement hydroxyle liés à un atome de carbone trigonal correspondent à la famille des énols.



b. On peut prélever un volume précis de solution de vitamine C à doser et le titrer par une solution de diiode de concentration connue.

Il est possible d'utiliser de l'empois d'amidon ou du thiodène pour améliorer le repérage de la fin du titrage.

4. a. Avec une précision de l'ordre du millilitre, on peut utiliser une éprouvette graduée.

b. Le prélèvement de ce volume précis nécessite l'utilisation d'une pipette jaugée de 10,0 mL.

5. Il faut éliminer les bulles d'air dans la partie inférieure de la burette avant d'ajuster le zéro.

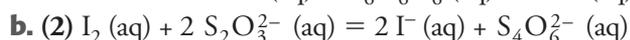
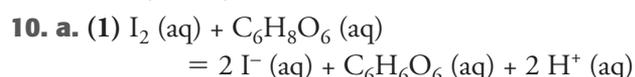
6. L'empois d'amidon et/ou le thiodène permettent d'améliorer la qualité du repérage de la fin du titrage. En effet, la solution de départ est déjà légèrement teintée et le début de la persistance de la coloration due au diiode est délicat à repérer à la goutte près alors que l'apparition de la coloration noirâtre du complexe diiode-empois d'amidon est très facile à déceler.

$$\mathbf{7.} \quad n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = n(\text{I}_2)_E = C \cdot V_E$$

$$\mathbf{8.} \quad [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] = \frac{n(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{V_0} = \frac{C \cdot V_E}{V_0}$$

$$m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6) = [\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6] \cdot V_{\text{total}} \cdot M(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)$$

$$\mathbf{9.} \quad p = \frac{m(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6)}{m(\text{citron})}$$



11. Le mélange réactionnel doit rester coloré. Si ce n'est pas le cas, il faut ajouter un volume connu et précis de la solution de diiode.

$$\mathbf{12.} \quad n_{\text{tot}}(\text{I}_2) = C \cdot V.$$

13. Le diiode restant après la réaction (1) est titré par la solution de thiosulfate de sodium selon la réaction (2) ; d'où :

$$n_2(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E}{2} = \frac{C' \cdot V'_E}{2}.$$

$$\mathbf{14.} \quad n_1(\text{I}_2) = n_{\text{tot}}(\text{I}_2) - n_2(\text{I}_2) \\ = C \cdot V - \frac{C' \cdot V'_E}{2}.$$

D'après l'équation (1) :

$$n(C) = n_1(\text{I}_2) = C \cdot V - \frac{C' \cdot V'_E}{2}.$$

15. Les résultats diffèrent souvent légèrement ; le titrage indirect, qui laisse du temps pour que la réaction (1) se déroule, est plus précis.

2. Titrage de l'eau de Javel

Les berlingots du commerce sont généralement à 12° chlorométriques, mais les « berlingots » commerciaux sont à 48° chlorométriques : il faut donc le contrôler et diluer quatre fois ces solutions avant de les confier aux élèves pour qu'ils suivent le protocole proposé. Par ailleurs, le degré chlorométrique diminue sensiblement au cours du temps et il est très fréquent de trouver un degré inférieur au degré attendu. Certains berlingots portent d'ailleurs la mention : « eau de Javel à 48° en sortie d'usine ». Le degré chlorométrique de l'eau de Javel commence à diminuer trois mois après sa sortie d'usine ! ...

Actuellement, le degré chlorométrique tend à être remplacé par le pourcentage en chlore actif, qui est égal à la masse de dichlore obtenue à partir de 100 g de produit.

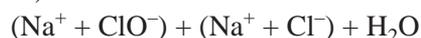
L'ordre d'introduction des réactifs : eau de Javel, iode de potassium, acide chlorhydrique doit être respecté pour éviter de libérer dans l'atmosphère du dichlore par réaction de médiamutation entre les ions chlorure et hypochlorite, réaction qui a lieu en milieu acide et qui a causé de nombreux accidents domestiques. On peut attendre un peu pour ajouter l'acide chlorhydrique, on peut aussi le remplacer par de l'acide acétique de même concentration.

Réponses aux questions

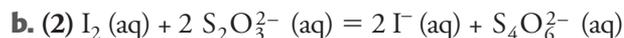
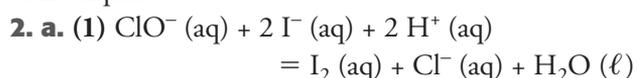
1. Au XVIII^e siècle, le chimiste français Claude Louis BERTHOLLET découvre les propriétés décolorantes du dichlore. Il en tire un procédé de blanchiment des tissus utilisant une solution d'hypochlorite de sodium : c'est l'eau de Javel qui tire son nom du nom du village, Javel, situé à l'ouest de Paris, où est construite la première usine fabricant la dite eau. Elle est d'abord utilisée comme décolorant puis, à partir du XIX^e siècle comme désinfectant, et pour le traitement de l'eau potable.

L'eau de Javel est utilisée comme décolorant et antiseptique (bactéricide, sporicide, fongicide et virucide) : elle est utilisée en milieu hospitalier pour désinfecter le petit matériel, les locaux et s'avère efficace pour désinfecter les objets en cas de risques vis à vis du virus du Sida.

Elle est obtenue, en général, par réaction directe entre le dichlore et la soude eux-mêmes produits par électrolyse de solution de chlorure de sodium :



La réaction est fortement exothermique et la température ne doit pas dépasser 40 °C afin de limiter la dismutation des ions hypochlorites en ions chlorates et chlorures. On obtient des concentrations de 12,5 % à 25 % de chlore actif. L'eau de Javel peut aussi être obtenue directement par électrolyse de solution de chlorure de sodium dans des cellules ne comportant pas de séparation entre les compartiments anodiques et cathodiques.



3. Pipeter 5,0 mL d'eau de Javel, les introduire dans une fiole jaugée de 50,0 mL, compléter jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée, boucher et homogénéiser.

Il faut :

- une fiole jaugée de 50,0 mL avec son bouchon,
- une pipette jaugée de 5,0 mL munie d'un pipeteur,
- une pissette d'eau distillée,
- l'eau de Javel à diluer.

4. a. Une pipette jaugée de 10,0 mL.

b. Une éprouvette graduée de 25 mL.

5. La réaction (1) entre les ions hypochlorite et iode consomme des protons hydratés. De plus, cela permet d'éviter la réaction de dismutation du diiode en ions iode et iodate qui a lieu en milieu basique.

6. Pour mieux repérer la fin du dosage.

7. $n_1(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_E}{2} = \frac{C'' \cdot V''_E}{2}$

8. a. $n(\text{ClO}^-) = n_0(\text{ClO}^-) - x$;
 $n(\text{I}^-) = n_0(\text{I}^-) - 2x$; $n(\text{H}^+) = n_0(\text{H}^+) - 2x$;
 $n(\text{I}_2) = n_0(\text{I}_2) + x = x$; $n(\text{Cl}^-) = n_0(\text{Cl}^-) + x$.

b. Le réactif limitant est l'ion hypochlorite :

$$x_{\max} = n_0(\text{ClO}^-) = n_1(\text{I}_2) = \frac{C'' \cdot V''_E}{2}$$

c. Il suffit que les ions iode soient présents en excès, leur excès n'a pas besoin d'être connu ; d'où le choix de l'éprouvette graduée pour mesurer le volume de solution d'iodure de potassium. En effet, ce n'est pas de la verrerie de précision.

9. $C'_0 = \frac{n_0(\text{ClO}^-)}{V} = \frac{C'' \cdot V''_E}{2V}$

$$C_0 = 10 \cdot C'_0$$

10. $n(\text{Cl}_2) = C_0 \cdot V_t$ avec $V_t = 1,00 \text{ L}$, d'où ;

$$V(\text{Cl}_2) = \frac{C_0 \cdot V_t \cdot R \cdot T}{P}$$

avec $T = 273 \text{ K}$ et $P = 1,013 \times 10^5 \text{ Pa}$.

Le volume est obtenu en m³ ; d'où le degré chlorométrique qui correspond à la valeur de ce volume exprimé en L. Le résultat obtenu est souvent inférieur à la valeur annoncée.

11. Le dosage est indirect puisque deux réactions sont ici mises en jeu.

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

1. Voir le document 3, page 181.

2. 1. b. 2. b. 3. a et b.

3. c.

4. 1. FAUX, lors d'un titrage direct, la place de la solution de l'espèce titrée n'est pas imposée.

2. VRAI.

3. VRAI.

4. FAUX, dans le dosage de l'eau de Javel (voir § 2.2, page 182), la quantité d'ions Γ^- n'a pas besoin d'être connue avec précision, il doit seulement y avoir excès d'ions iodure.

5. 1. A : titrage direct ; B : titrage indirect.

2. d. 3. c.

Utiliser les acquis

6. 1. $2 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = 2 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

2. $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 14 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 7 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

3. Avant l'équivalence : orange + vert pâle : orange.
Après l'équivalence : orange + vert foncé : marron.
On utilise le diphénylaminésulfonate de baryum pour repérer l'équivalence.

4. Il s'agit d'un titrage direct.

5. À l'équivalence :

$$\frac{n(\text{Fe}^{2+})}{6} = n_{\text{E}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = C \cdot V_{\text{E}}$$

D'où : $n(\text{Fe}^{2+}) = 6 \cdot C \cdot V_{\text{E}} = 1,15 \times 10^{-3} \text{ mol}$.

6. $m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}^{2+}) \cdot M(\text{Fe}) = 0,0639 \text{ g}$,

soit 63,9 mg.

$P(\text{Fe}) = \frac{m(\text{Fe}^{2+})}{m} = 0,639$, soit 63,9 %.

7. 1. Un catalyseur accélère une réaction sans en modifier le bilan ni l'état final.

2. $2 \Gamma(\text{aq}) = \text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$
 $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + 2 \text{e}^-$

(1) $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \Gamma(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{I}_2(\text{aq})$

3. (2) $\text{I}_2(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) = 2 \Gamma(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

4. Le titrage est indirect puisque la réaction de titrage (2) met en jeu le produit de la réaction (1) entre le peroxyde d'hydrogène et les ions iodure.

5. À l'équivalence, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de la réaction (2) :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_{\text{E}}}{2} = \frac{C' \cdot V'_{\text{E}}}{2}$$

Or, le diode titré a été formé par la réaction (1), sa quantité peut être liée à la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène :

Équation	$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$	$+2 \text{H}^+(\text{aq}) +$	$2 \Gamma(\text{aq})$	$=2 \text{H}_2\text{O}(\ell) + \text{I}_2(\text{aq})$	
Quantités initiales	$n(\text{H}_2\text{O}_2)$	excès	$n_0(\Gamma^-)$	grande	0
Quantités finales	$n(\text{H}_2\text{O}_2) - x_{\text{max}}$	excès	$n_0(\Gamma^-) - 2 x_{\text{max}}$	grande	x_{max}

$$\text{D'où } n(\text{H}_2\text{O}_2) = x_{\text{max}} = n(\text{I}_2) = \frac{C' \cdot V'_{\text{E}}}{2} = 0,600 \text{ mmol}$$

La concentration C en peroxyde d'hydrogène de la solution diluée s'en déduit :

$$C = \frac{n(\text{H}_2\text{O}_2)}{V} = 6,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

La solution commerciale est 200 fois plus concentrée :

$$C_{\text{com}} = 200 C = 12,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

8. 1. a. Les ions cuivre(II) doivent être totalement consommés et doivent donc constituer le réactif limitant.

b. Il s'agit d'un titrage indirect car deux réactions sont mises en jeu.

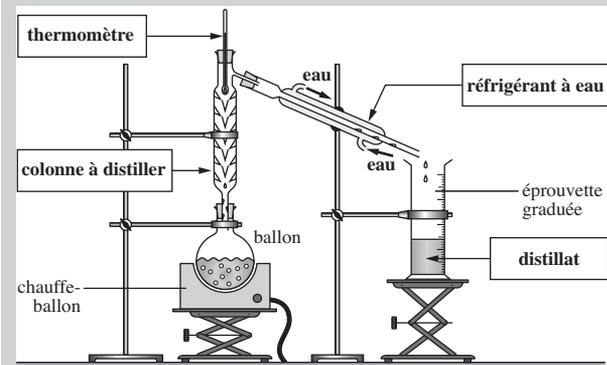
2. a. À l'équivalence, les réactifs de la réaction (2) ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques :

$$n(\text{I}_2) = \frac{n_{\text{E}}(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2} = \frac{n_{\text{E}}}{2}$$

b. $n(\text{I}_2) = \frac{n_0}{2}$.

c. $[\text{Cu}^{2+}] = \frac{n_0}{V_1} = \frac{2 n(\text{I}_2)}{V_1} = \frac{n_{\text{E}}}{V_1} = \frac{C \cdot V_{\text{E}}}{V_1} = 0,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

9. 1.



3. a. La coloration verdâtre de la solution S_3 est due à la formation d'ions Cr^{3+} .

b. On bouche l'erenmeyer pour limiter la vaporisation de l'éthanol, ce qui fausserait la détermination du degré alcoolique et libérerait des vapeurs inflammables

c. L'alcool est le réactif limitant, il est totalement oxydé ; la quantité n_0 d'alcool oxydé est donc égale à la quantité initiale d'alcool :

$$n_{\text{f}}(\text{ol}) = n_0 - 3x_{\text{max}} = 0 \quad \text{d'où} \quad x_{\text{max}} = \frac{n_0}{3}$$

$$n_{\text{rest}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = n_0(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) - 2x$$

$$= C_1 \cdot V_1 - 2x = C_1 \cdot V_1 - 2 \frac{n_0}{3}$$

qui correspond à la relation attendue.

4. a. À l'équivalence du titrage, les réactifs ont été mélangés dans les proportions stoechiométriques de la réaction :

$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}(\text{aq}) + 14 \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) = 2 \text{Cr}^{3+}(\text{aq}) + 6 \text{Fe}^{3+}(\text{aq}) + 21 \text{H}_2\text{O}(\ell)$

$$n_{\text{rest}}(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}) = \frac{n_{\text{E}}(\text{Fe}^{2+})}{6} = \frac{C_2 \cdot V_2}{6}, \text{ soit :}$$

$$= C_1 \cdot V_1 - 2 \frac{n_0}{3}$$

$$= \frac{C_2 \cdot V_2}{6}, \text{ d'où :}$$

$$n_0 = 3 \frac{C_1 \cdot V_1 - C_2 \cdot V_2}{4}$$

qui correspond à la relation attendue.

b. $n_0 = 2,05 \times 10^{-3}$ mol.

5. a. La quantité n_0 est la quantité d'éthanol contenue dans 10,0 mL de solution S_2 . 100 mL de solution S_2 contiennent tout l'éthanol contenu dans les 10 mL de vin considérés.

La quantité $n_{\text{éthanol}}$ d'éthanol contenu dans 100 mL de vin est donc égale à 100 n_0 :

$$n_{\text{éthanol}} = 100n_0 = 0,205 \text{ mol.}$$

$$\begin{aligned} \text{b. } d &= \frac{V_{\text{éthanol}}}{V_{\text{vin}}} = \frac{n_{\text{éthanol}} \cdot M_{\text{éthanol}}}{\rho_{\text{éthanol}} \cdot V_{\text{vin}}} \\ &= \frac{0,205 \times 46}{0,78 \times 100} = 0,12 \end{aligned}$$

soit 12 % d'éthanol ou 12°.

c. La correction à apporter est $-0,19$. La précision des mesures ne permet pas d'en tenir compte.

Le résultat du titrage est en accord avec la valeur annoncée.

Bibliographie et sites Internet

LIVRES

- *Les Vitamines*, J. Leboulanger, F. Hoffmann-LaRoche et Cie, 1984.

- *Traité de chimie organique*, K. P. C. Vollhardt, Éditions Universitaires, 1990.

- *Chimie option sciences expérimentales Première S* spécial professeur, A. Durupthy et coll., Hachette, 1994.

- *Chimie industrielle*, R. Perrin et J.-P. Scharff, Masson, 1995.

- *Chimie dans la maison*, J. Fournier et coll., Cultures et Techniques, Nantes, 1996.

REVUES

- *Actualité Chimique*, janvier-février 1992 et novembre 1994.

- « L'eau de Javel, sa chimie et son action biochimique », G. Durliat, J.-L. Vignes, J.-N. Joffin, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 792, mars 1997.

- « Expériences sur l'eau de Javel », G. Durliat, J.-L. Vignes, S. Lognon, *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 792, mars 1997.

DOCUMENTS

- Recueil d'épreuves sélectionnées des quatre premières *Olympiades de Chimie*, 1990.

- Recueil d'épreuves sélectionnées des V^e, VI^e et VII^e *Olympiades de Chimie*, 1994.

INTERNET

- http://membres.lycos.fr/microbio/actualites/Javel/javel_corps.html

- <http://sfc.fr>

- <http://fr.wikipedia.org>

Titrages acido-basiques

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme officiel :

C : Effectuer des contrôles de qualité.

Techniques mises en jeu et activités

B. Titrage(s) direct (d), indirect (i)

2. Réaction acido-basique (1 séance)

- Titrages directs suivis par pH-métrie ou indicateur de fin de réaction.
- Titrages de l'acide :
 - acide lactique dans un lait ;
 - vitamine C dans un comprimé ;
 - indice d'acide d'une huile.
- Titrage de la base :
 - ions hydrogénocarbonate dans une eau minérale ou dans une solution de perfusion de pharmacie ;
 - ammoniacque de droguerie.

Compétences exigibles

- Réaliser un dosage acide-base en présence d'un indicateur coloré ou à l'aide d'un pH-mètre.
- Exploiter un titrage.
- Utiliser les domaines de prédominance des espèces acide et basique pour justifier un protocole.

Réinvestissements

- Réactions acido-basiques.
- Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique.
- Équivalence.
- Domaine de prédominance des espèces chimiques.
- Grandeur physique : pH.

Matériel

1. Titre alcalimétrique d'une eau

- Un pH-mètre et sonde (électrode combinée).
- Un bécher.
- Une burette graduée de 25,0 mL et son support.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Une burette graduée de 50,0 mL.
- Des solutions tampons pH = 4,0 et 7,0.
- Une eau minérale : Evian, Hépar, Vittel, ...
- Une solution d'acide chlorhydrique à $0,020 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La mesure du volume de 50,0 mL d'eau minérale peut poser problème : l'utilisation d'une fiole jaugée est à éviter car le volume resté sur les parois est pris en compte dans les 50,0 mL et on ne peut rincer la fiole jaugée pour récupérer les eaux de rinçage car l'eau distillée contient des ions hydrogénocarbonate.

L'utilisation collective (une burette suffit pour toute la classe) d'une burette de 50,0 mL est plus indiquée. La manipulation d'une pipette jaugée de 50,0 mL est longue et fatigante...

2. Indice d'acidité d'une huile

- Une burette graduée de 25 mL et son support.
- Un erlenmeyer.
- Un barreau aimanté et un agitateur magnétique.
- Une pipette jaugée de 10,0 mL et son pipeteur ou propipette.
- Un morceau de papier filtre blanc.
- Une balance électronique.
- Une éprouvette graduée 25 mL.

- De la phénolphthaleïne (solution alcoolique à 10 % en masse).
- Une solution d'acide chlorhydrique à $0,0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de potasse alcoolique préparée à l'avance en dissolvant, dans une fiole jaugée de 1,000 L, 0,70 g d'hydroxyde de potassium solide dans de l'éthanol à 95° et en complétant à 1,000 L, après dissolution avec de l'éthanol à 95° .
- De l'huile alimentaire.
- De l'éthanol à 95° et de l'éthoxyéthane. Il vaut mieux de ne pas stocker longtemps de l'éthoxyéthane car il peut donner des peroxydes très instables.

Expérimenter

1. Titre alcalimétrique d'une eau

Les ions hydrogénocarbonate sont des ampholytes. On utilise leurs propriétés basiques pour les doser dans une eau minérale : Evian, Hépar, Vittel, ...

Les ions hydrogénocarbonate peuvent être utilisés en médecine sous forme de solution injectable de « bicarbonate de sodium », ou hydrogénocarbonate de sodium, pour traiter les acidoses métaboliques ou les hyperkaliémies. La teneur en ions hydrogénocarbonate d'une solution pour perfusion peut être déterminée par dosage : c'est l'objet de *Résoudre un exercice 2*, page 195.

Réponses aux questions

1. Lorsque les eaux de ruissellement s'infiltrent dans le sol, elles se purifient par filtration des matières en suspension qu'elles peuvent transporter et elles s'enrichissent simultanément en sels minéraux par dissolution de certaines des espèces chimiques contenues dans les roches traversées. Elles peuvent aussi entraîner des substances liées à l'activité humaine (ions nitrates, pesticides...). Selon la nature du terrain dans lequel elles se sont lentement infiltrées, les eaux naturelles ont des compositions très différentes.

Les ions les plus couramment rencontrés sont les ions sodium Na^+ , potassium K^+ , magnésium Mg^{2+} , calcium Ca^{2+} , chlorure Cl^- , sulfate SO_4^{2-} , hydrogénocarbonate HCO_3^- .

La teneur en ions hydrogénocarbonate, encore appelés parfois bicarbonate, HCO_3^- des eaux minérales est variable, mais ces ions sont toujours présents. Ce sont les principaux responsables de l'alcalinité des eaux d'alimentation.

Le gaz dissous dans les eaux gazeuses est le dioxyde de carbone CO_2 .

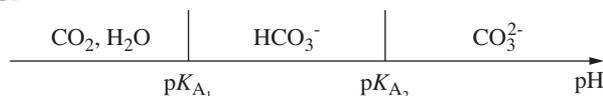
Les eaux de source et les eaux minérales sont des eaux potables. Cependant la composition des eaux de source peut varier au cours du temps, alors que celle des eaux minérales doit rester inchangée.

2. On doit étalonner le pH-mètre. Les opérations à suivre dépendent du pH-mètre utilisé. Les élèves ont tous vu l'étalonnage expliqué par le professeur dans la partie tronc commun. On peut leur fournir la notice d'utilisation de l'appareil dans cette partie et les laisser procéder.

3. Il faut éliminer les bulles d'air dans la partie inférieure de la burette avant d'ajuster le zéro en faisant coïncider le bas du ménisque avec la graduation 0.

4. Le pH est en accord

5.



6. En présence de phénolphthaleïne, l'eau minérale est incolore.

7. T.A. = 0.

8. Le vert de bromocrésol convient pour ce titrage puisque sa zone de virage contient le pH à l'équivalence ou en est très proche. En effet, sa zone de virage est située entre 5,4 et 3,8. La solution à l'équivalence est une solution de dioxyde de carbone dont le pH est acide ($\text{pH} < 7,0$ à 25°C).

9. L'ion hydrogénocarbonate est la base du couple $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}/\text{HCO}_3^-$ et l'acide du couple $\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$. Les ions hydrogénocarbonate ont des propriétés acides et basiques : ce sont des ampholytes.

10. $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{aq})$
 $K = 1/K_{A_1} = 10^{6,4} = 2,5 \times 10^6$.

11. À l'équivalence : $n_0 (\text{HCO}_3^-) = n_E (\text{H}_3\text{O}^+)$ d'où :

$$[\text{HCO}_3^-] = \frac{C_A \cdot V_E}{V_0}$$

$$t = [\text{HCO}_3^-] \cdot M (\text{HCO}_3^-)$$

12. Le dioxyde de carbone prédomine dans la solution lorsque le vert de bromocrésol est jaune et c'est l'ion hydrogénocarbonate qui prédomine lorsqu'il est bleu.

13. Le T.A.C. est donné par $2 V_E$.

14. *Alcalinité* : qualité de ce qui est alcalin. En considérant que les espèces alcalines sont basiques, l'alcalinité peut être reliée à la basicité.

15. Les ions hydrogénocarbonate sont les principales espèces basiques présentes dans les eaux minérales mais ce ne sont pas les seuls responsables de l'alcalinité des eaux minérales puisqu'elles contiennent également des ions sulfates (on peut négliger la basicité des ions nitrates).

2. Indice d'acide d'une huile

Il s'agit de titrages colorimétriques : les élèves doivent intercaler entre l'erenmeyer et l'agitateur magnétique un morceau de papier filtre blanc pour bien repérer les changements de teintes.

Pour éviter des changements de réactif contenu dans la burette au cours de la séance de Travaux pratiques, le réactif titré a ici été placé dans la burette ; cela ne change absolument rien aux résultats du titrage.

L'éthoxyéthane est synthétisé à partir de l'éthanol en présence d'acide sulfurique à 130°C par déshydratation intermoléculaire. Aussi, il peut contenir quelques traces d'acide. C'est pour cela que nous faisons doser le mélange correspondant au solvant dans lequel on solubilise l'huile.

Les résultats du titrage de l'huile dépendent de sa provenance et de son âge : il n'y a pas de valeur précise à attendre. Il faudra faire le titrage à l'avance pour déter-

miner le volume d'huile à utiliser afin d'obtenir des volumes équivalents qui ne soient pas trop faibles.

Nous avons travaillé avec de l'huile d'olive mais on peut également travailler avec de l'huile de lin et faire un approfondissement sur la conservation des peintures (voir documentation).

Réponses aux questions

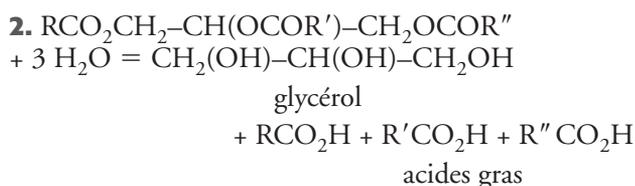
1. Les triesters du propane-1,2,3-triol, ou glycérol, et d'acides carboxyliques à longue chaîne carbonée constituent les huiles ou les graisses. Il n'y a pas de différence fondamentale entre graisse et huile d'un point de vue chimique. La principale différence est leur état physique dans les conditions usuelles de température et de pression : les graisses sont solides et les huiles liquides. De plus, les huiles sont généralement plus insaturées que les graisses. Ainsi, diverses graisses et margarines alimentaires sont obtenues par hydrogénation catalytique d'huiles.

Les graisses saturées sont déconseillées pour la santé car elles favorisent l'athérosclérose. Les huiles végétales polyinsaturées sont préconisées d'un point de vue sanitaire.

– Les acides gras saturés les plus abondants sont les acides laurique $C_{11}H_{23}CO_2H$, palmitique $C_{15}H_{31}CO_2H$ et stéarique $C_{17}H_{35}CO_2H$

– Les acides gras insaturés les plus importants sont les acides oléique $C_{17}H_{33}CO_2H$, linoléique $C_{17}H_{31}CO_2H$ et linoléinique $C_{17}H_{29}CO_2H$

La teneur des différentes huiles (colza, olive, arachide, tournesol, pépin de raisin...) en ces acides diffèrent et on préconise actuellement de varier le choix des huiles de consommation.



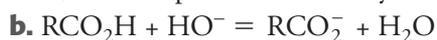
Un corps gras est constitué de triesters du glycérol.

En présence d'eau (vapeur d'eau atmosphérique), ces triesters vont réagir très lentement selon la réaction d'hydrolyse dont l'équation est donnée ci-dessus.

3. Les corps gras possèdent de longues chaînes carbonées apolaires qui sont hydrophobes : ils ne sont pas solubles dans l'eau.

4. La phénolphtaléine convient puisque sa zone de virage est proche, ou contient, le pH à l'équivalence et correspond à une zone dans laquelle la variation du pH est très importante lors du titrage.

5. a. Une solution aqueuse de potasse contient de l'eau, des ions potassium K^+ et hydroxyde HO^- .



c. Le graphe ne serait pas modifié puisqu'on change uniquement la nature du cation indifférent. Les ions sodium et potassium sont spectateurs, ils n'interviennent pas lors du titrage.

6. La zone de virage de la phénolphtaléine est toujours très proche du pH à l'équivalence de ce titrage (7,0 à 25 °C) et correspond à une zone dans laquelle la variation du pH est très importante lors du titrage.

7. a. Équation de la réaction de titrage :



À l'équivalence : $n_0(H_3O^+) = n_E(HO^-)$

D'où : $[HO^-] = \frac{C \cdot V_A}{V_E}$

La concentration attendue pour la solution de potasse vaut :

$$C_{att} = \frac{n(KOH)}{V} = \frac{m(KOH)}{M(KOH) \cdot V}$$

$$C_{att} = 0,0125 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

Si $[HO^-] = C_{att}$, le produit solide utilisé pour préparer la solution de potasse est constitué essentiellement d'hydroxyde de potassium.

8. Ces volumes n'ont pas à être connus précisément : on peut utiliser une éprouvette graduée.

9. a. Hydrophobe et lipophile ;

b. hydrophile et lipophile ;

c. hydrophile et lipophile ;

d. lipophile et hydrophobe.

10. L'huile est soluble dans un mélange d'éthanol et d'éthoxyéthane car ces espèces sont lipophiles.

11. a. Avec $C_0 = [HO^-]$, $n'(HO^-) = C_0 \cdot V'_E$

b. $n''(HO^-) = C_0 \cdot V''_E$

12. a. $n(HO^-) = n'(HO^-) - n''(HO^-)$
 $= C_0 \cdot (V'_E - V''_E)$

b. De la quantité $n(HO^-)$ nécessaire pour doser l'acidité de la masse m d'huile, on déduit (par proportionnalité) la quantité d'ions hydroxyde $n_{tot}(HO^-)$ nécessaire pour doser l'acidité de 1,00 g de cette huile :

$$n_{tot}(HO^-) = \frac{n(HO^-) \times 1,00}{m} \text{ où } m \text{ est exprimé en g ; d'où :}$$

$$m_{tot}(HO^-) = n_{tot}(HO^-) \cdot M(KOH)$$



$$m(RCO_2H) = n_{tot}(HO^-) \cdot M(RCO_2H)$$

avec RCO_2H : acide oléique $C_{17}H_{33}CO_2H$

$$P = \frac{m(RCO_2H)}{1,00} < 0,01 : \text{ la réponse est alors}$$

positive ; ce qui est le cas sauf si l'huile est vraiment très vieille.

14. Il pourrait se produire une saponification des triesters constituant l'huile.

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

1. 1. FAUX, le domaine de prédominance d'un acide correspond toujours à $pH < pK_A$.

2. FAUX, pour un couple A/B de constante d'acidité K_A , on a la relation :

$$pH = pK_A + \log([B]/[A])$$

3. VRAI.

2. 1.

CO ₂ , H ₂ O	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	pH
6,4		10,3	

2. a. HCO₃⁻**b.** α. incolore β. jaune**3. 1.**

HA	A ⁻	pH
3,9		

2. Non, c'est sa base conjuguée A⁻ qui prédomine.**4. 1. b. 2. c. 3. a et b.****5. 1.** HA₁ + A₂⁻ = A₁⁻ + HA₂

$$K = \frac{[A_1^-] \cdot [HA_2]}{[HA_1] \cdot [A_2^-]} = 10^{(pK_{A_2} - pK_{A_1})} = 2 \times 10^6$$

2. E : (10,0 mL ; 6,2).**3.** La phénolphthaleïne**Utiliser les acquis****6. 1.** HA + HO⁻ = A⁻ + H₂O

La réaction de titrage doit être unique, rapide et totale

$$2. K = \frac{[A^-]}{[HA] \cdot [HO^-]} = \frac{K_{A_3}}{K_{A_1}} = 10^{(pK_{A_1} - pK_{A_3})} = 1,2 \times 10^{10}$$

Constante très élevée, en rapport avec le caractère total de la réaction.

3. Diagramme de prédominance :

HA	A ⁻	pH
3,9		

pH = 2,9 : HA prédomine.

4. n(HA) = n(A⁻), si pH = pK_{A3} = 3,9 pour V = 6,0 mL.**5.** À l'équivalence :

$$n_0(\text{HA}) = n_E(\text{HO}^-) = C \cdot V_{BE} = 0,60 \text{ mmol.}$$

6. $m = \frac{n_0(\text{HA}) \cdot M(\text{HA})}{V_A} = 2,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$: le lait n'est pas frais.**7. 1.** Une pipette jaugée de 1,0 mL et un pipeteur, une fiole jaugée de 100,0 mL :

– prélèvement de 1,0 mL de solution concentrée avec la pipette jaugée munie d'un pipeteur,

– introduction dans la fiole jaugée,

– addition d'eau distillée jusqu'à la moitié de la fiole, agitation,

– addition d'eau distillée jusqu'à coïncidence entre le bas du ménisque et le trait de jauge, agitation.

2. Voir *Chimie TS*, page 174, *document 1*, Hachette.**3. a.** Courbe ① : pH = f(V).

Courbe ② : dpH/dV = g(V).

b. L'équivalence correspond au mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction de titrage.

Le point équivalent est un point singulier de la courbe pH = f(V) pour lequel le coefficient directeur de la tangente passe par un extremum :

$$pH_E = 5,1 \quad \text{et} \quad V_E = 21,2 \text{ mL.}$$

4. n₀(NH₃) = n_E(H₃O⁺)

$$C_1 = \frac{C_2 \cdot V_{2E}}{V_1} = 1,06 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\approx 1,1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$C_{\text{com}} = 100 \cdot C_1 = 11 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$5. P(\text{NH}_3) = \frac{m(\text{NH}_3)}{m_{\text{sol}}} = \frac{n(\text{NH}_3) \cdot M(\text{NH}_3)}{\mu_{\text{sol}} \cdot V_{\text{sol}}} = \frac{C_{\text{com}} \cdot M(\text{NH}_3)}{\mu_{\text{sol}}} = 0,195 \text{ soit } 20 \%$$

ce qui correspond à la teneur massique annoncée.

8. B. 1. Un acide gras est un acide carboxylique à longue chaîne carbonée linéaire.**2.** Triesters ou plus précisément triglycérides.**C. 1.** Repérage de l'équivalence.**2.** Voir le *document 3*, page 181.**3.** Cette réaction de saponification est assez lente et totale. La réaction de titrage est rapide : elle n'est pas perturbée par la réaction de saponification.**D. 1.** RCO₂H + HO⁻ = RCO₂⁻ + H₂O**2.** L'équivalence correspond au mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction de titrage.

$$n_0(\text{RCO}_2\text{H}) = n_E(\text{HO}^-)$$

E. 1. n_E(HO⁻) = C · V_E = 3,1 × 10⁻⁴ mol.

$$2. n(\text{HO}^-) = \frac{n_E(\text{HO}^-)}{10} = 3,1 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$m(\text{KOH}) = n(\text{HO}^-) \cdot M(\text{KOH}) = 1,7 \times 10^{-3} \text{ g}$$

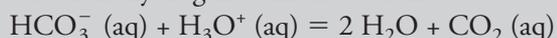
soit 1,7 mg I.A. = 1,7

9. A. 1. On lit la valeur du pH de l'eau minérale à V = 0 : pH ≈ 7,2.

$$2. \text{pH} = pK_A + \log \frac{[A^-]}{[AH]}$$

– si A⁻ prédomine : [A⁻] > [AH] et pH > pK_A– si AH prédomine : [AH] > [A⁻] et pH < pK_A– si [A⁻] ⇒ [AH] : pH = pK_A

CO ₂ , H ₂ O	HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	pH
6,4		10,3	

Le pH de l'eau minérale étant voisin de 7,2, les ions HCO₃⁻ prédominent en solution par rapport aux autres espèces carbonatées.**3.** Vu la valeur du pH de cette eau, la phénolphthaleïne est incolore.**4.** L'addition d'acide chlorhydrique à l'eau minérale apporte des ions oxonium H₃O⁺ (aq) qui vont réagir avec les ions hydrogénocarbonate selon :

Le pH va diminuer : la phénolphthaleïne ne va pas changer de couleur.

On ne peut donc pas déterminer par l'observation un volume équivalent.

5. T.A. = 0 car les ions carbonate sont minoritaires, ou ultraminoritaires, dans cette eau : on ne peut les titrer.

B. 1. $\text{HCO}_3^- (\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+ (\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{aq})$

$$2. n_a = C_A \cdot V_a = 2,0 \times 10^{-2} \times 14,0 \times 10^{-3} \\ = 2,8 \times 10^{-4} \text{ mol.}$$

$$n'_a = [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot (V_a + V_0) = 10^{-\text{pH}} \cdot (V_a + V_0).$$

Le volume $V_a = 14,0 \text{ mL}$ est égal à l'abscisse de l'extremum de la courbe dérivée, et correspond donc au volume équivalent V_{aE} .

Pour $V_a = 14,0 \text{ mL}$, on lit $\text{pH} = 4,2$, d'où :

$$n'_a = 10^{-4,2} \times (14,0 + 50,0) \times 10^{-3} \\ = 4,0 \times 10^{-6} \text{ mol}$$

$$n'_a = n_a - x, \text{ soit :}$$

$$x = n_a - n'_a \approx n_a$$

L'avancement de la réaction de titrage est donc maximal : la réaction de titrage est totale.

3. Le volume $V_a = 14,0 \text{ mL}$ est égal à l'abscisse de l'extremum de la courbe dérivée $\text{dpH}/\text{d}V$; cet extremum correspond à l'équivalence qui a donc pour coordonnées $(14,0 \text{ mL}; 4,2)$.

4. La zone de virage du vert de bromocrésol contient le pH à l'équivalence. Cet indicateur coloré est donc bien adapté pour repérer l'équivalence.

5. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stœchiométriques de la réaction de titrage :

$$n_0(\text{HCO}_3^-) = n_E(\text{H}_3\text{O}^+)$$

Soit avec C : concentration molaire des ions hydrogénocarbonate :

$$C \cdot V_0 = C_A \cdot V_{aE}$$

D'où :

$$C = \frac{C_A \cdot V_{aE}}{V_0} = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

6. La concentration massique t des ions hydrogénocarbonate se déduit de leur concentration molaire :

$$t = C \cdot M(\text{HCO}_3^-) = 0,34 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

7. De part sa définition, le titre alcalimétrique complet est donné par la valeur du volume de solution d'acide chlorhydrique de concentration C_A nécessaire pour doser 100 mL d'eau minérale en présence de vert de bromocrésol, c'est-à-dire par la valeur de $2 V_{aE}$: T.A.C. = 28.

Bibliographie et sites Internet

LIVRES

- *Traité de Chimie organique*, K.P.C. Vollhardt, Éditions universitaires, 1990.
- *Des teintures égyptiennes aux micro-ondes*, C. Bureau et M. Defranceschi, Ellipses, 1993.
- *Chimie dans la maison*, J. Fournier et coll, Cultures et Techniques, 1996.

DOCUMENTS

- Recueil d'épreuves sélectionnées des quatre premières *Olympiades de Chimie*, 1990.
- Recueil d'épreuves sélectionnées des V^e, VI^e et VII^e *Olympiades de Chimie*, 1994.
- Document d'accompagnement du groupe d'experts

SITES INTERNET

- <http://oleiculteur.com/huile.html>
- <http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/doseau/accueil.html>

Titrages par précipitation et complexation

chapitre

17
chimie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :

Partie C : Effectuer des contrôles de qualité (4 séances).

Techniques mises en jeu et activités

B. Titrage direct (d) et indirect (i)

3. Autres réactions (1 séance)

3.1 Réaction de précipitation

- Indicateur de fin de réaction
 - Ions chlorure dans une eau ou dans un absorbeur d'humidité (d).
 - Ions argent dans un papier ou un film photographique (d).
- Conductimétrie
 - Ions chlorure dans une eau minérale (d).
 - Ions sulfate dans une eau minérale (d).
 - Métal lourd dans une eau usée (ions argent, ions plomb (II), etc.) (d).

3.2 Réaction de complexation, avec indicateur de fin de réaction

- Ions calcium et magnésium dans une eau minérale (d).
- Ions calcium seuls dans une eau minérale ou dans un absorbeur d'humidité (d).

3.3 Autres

Indice d'iode d'une huile (insaturation) par le réactif de Wijs (i).

Compétences exigibles

- Distinguer un dosage par étalonnage d'un dosage par titrage d'après le protocole expérimental.

- Exploiter un titrage.
- Distinguer un titrage direct d'un titrage indirect d'après le protocole expérimental

Réinvestissements

- Tableau descriptif de l'évolution d'un système chimique.
- Équivalence.
- Grandeurs physiques : absorbance, conductance, pH.

Matériel

1. Titrages par précipitation

1.1 Qu'est-ce qu'un précipité ?

- Deux tubes à essai.
- Une solution de chromate de potassium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de nitrate d'argent à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de chlorure de sodium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

1.2 et 1.3 Dosage des ions chlorure

- Un tube à essai.
- Trois béchers de 100 mL.
- Une pipette jaugée de 5,0 mL.
- Une pipette graduée de 10 mL.
- Une pipette graduée de 1 mL.
- Une pipette jaugée de 10 mL.
- Un pipeteur.
- Une burette graduée.
- Un agitateur magnétique et son aimant.
- Une solution de chromate de potassium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de nitrate d'argent à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de chlorure de sodium à $10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de chromate de potassium à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un flacon compte-gouttes.

- De l'eau de Saint-Yorre.

1.4 Titrage conductimétrique

- Un tube à essai.
- Une burette graduée de 25 mL pour le titrage.
- Une burette graduée de 50 mL pour le prélèvement de l'eau de Contrexéville.
- Un agitateur magnétique et son aimant.
- Un conductimètre et une solution-étalon de chlorure de potassium.
- Un bécher de 250 mL.
- Deux béchers de 100 mL.
- Une solution de sulfate de sodium à $0,010 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de chlorure de baryum à $0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- De l'eau de Contrexéville.

2. Titrages par complexation

2.1 Qu'est-ce qu'un complexe ?

- Un tube à essai.
- Une solution de nitrate de fer(III) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de thiocyanate de potassium à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 Principe du titrage par complexation

- Trois tubes à essai.
- Une pipette graduée de 5 mL.
- Deux pipettes graduées de 1 mL.
- Une solution tampon de $\text{pH} = 10$.
- Une solution de chlorure de magnésium à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'E.D.T.A. à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de noir ériochrome dans l'éthanol dans un flacon compte-gouttes.

2.3 Titrage des ions calcium et magnésium d'une eau minérale

- Une burette graduée.
- Un agitateur magnétique et son aimant.
- Une pipette jaugée de 10 mL + un pipeteur.
- Un bécher de 100 mL.
- Une éprouvette graduée de 20 mL.
- Une solution d'E.D.T.A. à $1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une plaque électrique ou un bec bunsen.
- Une solution de noir ériochrome dans l'éthanol dans un flacon compte-gouttes.
- De l'eau minérale Hépar.

Expérimenter

1. Titrages par précipitation

1.1 Qu'est-ce qu'un précipité

La définition d'un précipité est donnée à partir des deux exemples qui seront utilisés pour la méthode de MOHR.

1.2 et 1.3 Dosage des ions chlorure

Il s'agit ici de rechercher un indicateur de fin de réaction de précipitation des ions chlorure par les ions argent.

Après avoir mis en évidence la précipitation préférentielle du chlorure d'argent par rapport au chromate d'argent, on montre que la précipitation du chromate d'argent met en évidence le passage par l'équivalence.

Nous avons utilisé de l'eau de Saint-Yorre qui contient une quantité d'ions chlorure suffisante pour le titrage. On peut la dégazer quelques temps avant en secouant la bouteille puis en l'ouvrant à plusieurs reprises. Le prélèvement sera ainsi facilité.

Il est possible de montrer en utilisant les constantes d'équilibre des réactions de précipitation du chlorure d'argent et du chromate d'argent que, lorsque le précipité de chromate d'argent apparaît, il ne reste plus d'ions chlorure dans la solution. Le calcul peut être conduit de la façon suivante :

Pour un volume $V_1 = 5,0 \text{ mL}$ de solution S_1 de chlorure de sodium de concentration $C_1 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ et un volume $V_0 = 0,5 \text{ mL}$ de solution S_0 de chromate de potassium de concentration $C_0 = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, le précipité rouge brique apparaît pour un volume $V = 5,0 \text{ mL}$ de solution S de nitrate d'argent de concentration $C = 10 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$. Lorsque le précipité rouge brique apparaît, tous les ions chromate sont encore en solution.

$$[\text{CrO}_4^{2-}] = \frac{C_0 \cdot V_0}{V_1 + V_0 + V}$$

$$= 4,8 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

On en déduit, en utilisant la constante d'équilibre K associée à la réaction de précipitation du chromate d'argent :

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{1}{K \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]}}$$

Avec $K = 6,3 \times 10^{11}$ à 25°C , on obtient :

$$[\text{Ag}^+] = 5,8 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

En utilisant la constante d'équilibre K' associée à la réaction de précipitation du chlorure d'argent, on peut écrire :

$$[\text{Cl}^-] = \frac{1}{K' \cdot [\text{Ag}^+]}$$

Avec $K' = 5,0 \times 10^9$ à 25°C , on obtient :

$$[\text{Cl}^-] = 3,5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$n_i(\text{Cl}^-) = C_1 \cdot V_1 = 5,0 \times 10^{-5} \text{ mol}$$

$$n(\text{Cl}^-) = [\text{Cl}^-] \cdot (V_1 + V_0 + V) = 3,7 \times 10^{-8} \text{ mol}$$

La quantité d'ions chlorure restants est négligeable par rapport à la quantité initiale. La réaction de précipitation des ions chlorure est terminée lorsque le précipité de chromate d'argent apparaît.

Réponses aux questions



2. Le premier précipité formé est le chlorure d'argent.

3. En continuant à verser la solution de nitrate d'argent on voit apparaître le précipité de chromate d'argent.

4. Le chromate d'argent est plus soluble dans l'eau que le chlorure d'argent.

5. Dans le bécher A , le réactif en excès est l'ion chlorure. Dans le bécher B , le réactif en excès est l'ion argent.

6. Dans le bécher A, il n'y a pas de précipité de chromate d'argent alors qu'il existe dans le bécher B.

7. La précipitation du chromate d'argent met en évidence le passage par l'équivalence.



À l'équivalence, on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs d'où :

$$C_1 \cdot V_1 = C \cdot V_E.$$

9. Pour $V_{2E} = 9,0 \text{ mL}$:

$$C_1 = 9,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad t_1 = 0,32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Valeur en accord avec l'indication de la bouteille (322 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

Écart relatif : 0,6 %.

1.4 Titrage conductimétrique

Les titrages conductimétriques peuvent être réalisés en utilisant un conductimètre ou un montage utilisant, comme en Première S, un générateur basse fréquence, un voltmètre et un ampèremètre.

La solution titrante doit être beaucoup plus concentrée que la solution à titrer de façon à pouvoir négliger le phénomène de dilution. Pour cette raison, il convient d'utiliser un grand volume de solution à titrer.

Nous avons choisi de prélever l'eau minérale avec une burette et non une fiole car le volume indiqué pour une fiole est précis pour le volume intérieur mais il reste toujours quelques gouttes dans la fiole. Il est préférable d'éviter d'utiliser une fiole pour mesurer et prélever un volume précis.

L'eau de Contrexéville convient pour ce titrage car elle est riche en ions sulfate.

Réponses aux questions

1. et 2. $\text{Ba}^{2+}(\text{aq}) + \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{BaSO}_4(\text{s})$

3. L'équivalence est atteinte lorsqu'on a réalisé un mélange stœchiométrique des réactifs. La quantité d'ions baryum versés est alors égale à la quantité d'ions sulfate initialement présents.

4. Avant l'équivalence : SO_4^{2-} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+

Après l'équivalence : Ba^{2+} , HCO_3^- , Cl^- , NO_3^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+

5. Avant l'équivalence : $[\text{SO}_4^{2-}]$ diminue, $[\text{Cl}^-]$ augmente.

Après l'équivalence : $[\text{Ba}^{2+}]$ et $[\text{Cl}^-]$ augmentent.

6. Avant l'équivalence, l'augmentation de conductivité due aux ions Cl^- est sensiblement compensée par la diminution de conductivité due aux ions SO_4^{2-} (il n'est pas possible d'expliquer simplement la légère augmentation de la conductivité compte tenu des nombreuses réactions susceptibles de se produire). En revanche, après l'équivalence, la conductivité augmente car les concentrations des ions Ba^{2+} et Cl^- augmentent. Le volume à l'équivalence est repéré par l'abscisse de l'intersection des deux segments de droite.

7. Pour $V_{2E} = 12,0 \text{ mL}$:

$$C_1 = 12,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad t = 1,15 \times 10^3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Valeur en accord avec l'indication de l'étiquette (1 187 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$).

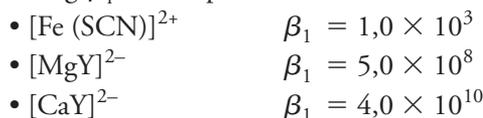
Écart relatif : 3 %.

2. Titrages par complexation

2.1 Qu'est-ce qu'un complexe ?

La définition d'un complexe est donnée à partir de l'exemple de l'ion thiocyanatofer(III).

Pour les réactions de complexation, on trouve dans les tables et dans les livres d'enseignement post-Bac, les valeurs de constante de formation globale β_i , de constante d'équilibre associée à la réaction d'équation $\text{M} + i \text{L} = [\text{ML}_i]$. On rencontre également les valeurs de $\log \beta_i$. Ainsi, pour :



2.2 Principe du titrage

des ions magnésium et calcium

L'étude initiale est proposée avec les ions magnésium, en effet les tests sont plus visibles avec ceux-ci qu'avec les ions calcium.

La solution tampon de $\text{pH} = 10$ peut être remplacée par une solution tampon de $\text{pH} = 9,2$.

La première expérience montre que les ions complexes $[\text{MgY}]^{2-}$ sont incolores.

La deuxième met en évidence la couleur bleue du N.E.T. à $\text{pH} = 10$, le diagramme de prédominance indique alors que l'indicateur peut être noté HInd^{2-} . Elle montre aussi la couleur rouge violacé du complexe formé entre l'indicateur HInd^{2-} et les ions Mg^{2+} que l'on peut noter pour simplifier $[\text{Mg}(\text{HInd})]$.

Ces différentes teintes permettent d'élaborer le principe de titrage.

La généralisation aux ions calcium intervient uniquement à la fin de l'étude.

Réponses aux questions

1. Ligand : Y^{4-} ; ion central : Mg^{2+}

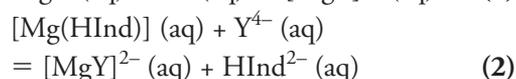
2. À $\text{pH} = 10$, la forme prédominante du N.E.T. est HInd^{2-} de couleur bleue.

3. $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{HInd}^{2-}(\text{aq}) = [\text{Mg}(\text{HInd})](\text{aq})$

Ligand : HInd^{2-} ; ion central : Mg^{2+}

4. L'ion complexe $[\text{Mg}(\text{HInd})]$ donne à la solution une teinte rouge violacée.

5. $\text{Mg}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) = [\text{MgY}]^{2-}(\text{aq})$ (1)



6. Lors de l'ajout des premières gouttes d'E.D.T.A, la solution initialement rouge violacée reste rouge violacée. $[\text{Mg}(\text{HInd})]$ restent majoritaires par rapport à HInd^{2-} . La réaction (1) a donc lieu en premier. La réaction (2) se produit ensuite et la solution devient bleue lorsque HInd^{2-} devient majoritaire devant $[\text{Mg}(\text{HInd})]$.

7. La solution devient bleue lorsqu'elle ne contient plus d'ions Mg^{2+} libres, le changement de teinte correspond au mélange stœchiométrique des réactifs de la réaction (1).

8. $\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{Y}^{4-}(\text{aq}) = [\text{CaY}]^{2-}(\text{aq})$

$\text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + \text{HInd}^{2-}(\text{aq}) = [\text{CaHInd}](\text{aq})$

2.3 Titrage des ions calcium et magnésium d'une eau minérale

On choisit ici l'eau minérale Hépar riche en ions calcium et magnésium.

Réponses aux questions

9. L'eau minérale doit être prélevée précisément. On utilise une pipette jaugée. Pour la solution tampon, une éprouvette suffit car la précision de la mesure n'est pas utile.

$$10. n(\text{E.D.T.A})_E = n_i(\text{Ca}^{2+}) + n_i(\text{Mg}^{2+})$$

$$11. \text{ Avec } V_{2E} = 18,2 \text{ mL,}$$

$$n(\text{E.D.T.A}) = 18,2 \times 10^{-5} \text{ mol.}$$

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1,82 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

On trouve sur l'étiquette les indications des concentrations massiques en ions calcium et magnésium.

On en déduit les concentrations molaires des deux ions :

$$[\text{Ca}^{2+}] = 1,38 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$\text{ et } [\text{Mg}^{2+}] = 4,52 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Puis leur somme :

$$[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] = 1,83 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

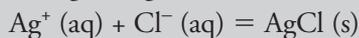
Le résultat expérimental est en accord avec l'indication du fabricant.

Corrigés des exercices

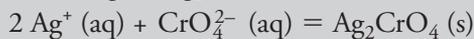
S'autoévaluer

1. 1. Voir *L'essentiel*, page 203.

2. Chlorure d'argent AgCl

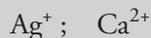


Chromate d'argent Ag_2CrO_4

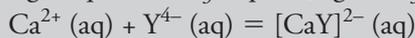
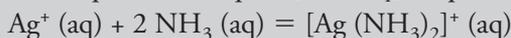
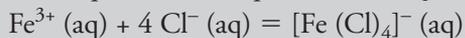
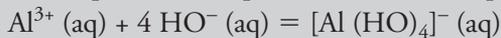
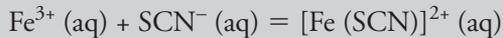
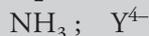


2. 1. Voir *L'essentiel*, page 203.

2. Ion centraux : Cu^{2+} ; Fe^{3+} ; Al^{3+} ; Fe^{3+} ;



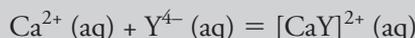
Ligands : H_2O ; SCN^- ; HO^- ; Cl^- ;



3. 1. FAUX, un complexe est généralement soluble dans l'eau.

2. VRAI.

3. FAUX, le titrage des ions Ca^{2+} à l'aide de la réaction d'équation :



est un titrage par complexation.

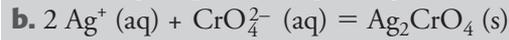
4. VRAI.

4. 1. La précipitation du chromate d'argent permet de repérer l'équivalence. C'est un indicateur de fin de réaction.



$$3. C_1 = 9,0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \quad \text{et} \quad t_1 = 0,32 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$$

Utiliser les acquis



2. $6,5 < \text{pH} < 7,5$ pour éviter la précipitation de l'hydroxyde d'argent et la solubilité du chromate d'argent.

3. Titrage direct

$$4. \text{ b. } C = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

6. 1. a. Tube n° 1 : réactif en excès : ion chlorure Cl^-
Tube n° 2 : réactif en excès : ion Ag^+

b. Tube n° 1 : il n'y a pas d'ions argent, la solution est alors jaune.

Tube n° 2 : la solution contient des ions argent, elle est rose rouge.

2. b. L'équivalence correspond au mélange stœchiométrique des réactifs. Lors du passage par l'équivalence, il y a changement de réactif limitant. La solution change de teinte et passe du jaune au rose rouge.

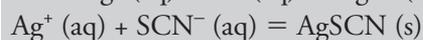
3. a. Il faut prélever 5,0 mL d'eau.

b. Une pipette jaugée ou graduée de 5,0 mL et une fiole jaugée de 50 mL.

$$4. \text{ a. } C_1 = 1,52 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

$$\text{ b. } C = 1,52 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

c. $t(\text{Cl}^-) = 54,0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1} > 30 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ donc favorable au développement des *Artemia*.



réactions support du titrage

2. b. Le volume d'eau ne doit pas être connu avec précision, il contiendra tous les ions chlorure contenu dans la poudre de lait.

c. Le volume de solution de nitrate d'argent doit être mesuré avec précision, il faut utiliser une pipette jaugée de 20,0 mL.

$$3. \text{ a. } n_1(\text{Ag}^+) = C \cdot V = 1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} = 1,00 \text{ mmol.}$$

$$\text{ b. } n'(\text{Ag}^+) = C' \cdot V_E = 6,36 \times 10^{-4} \text{ mol} = 0,636 \text{ mmol.}$$

$$\text{ c. } n(\text{Ag}^+) = n_1(\text{Ag}^+) - n'(\text{Ag}^+) = 0,36 \text{ mmol.}$$

$$\text{ d. } n_1 = n(\text{Ag}^+) = 0,36 \text{ mmol, d'où :}$$

$$m_1 = n_1 \cdot M(\text{Cl}) = 0,013 \text{ g.}$$

$$\text{ e. } m = 0,52 \text{ g.}$$

Écart relatif : 2,9 %.



$$2. Q_r = \frac{1}{[\text{Ag}^+] \cdot [\text{Cl}^-]}$$

$$3. [\text{Cl}^-]_i = \frac{C_1 \cdot V_1}{V_1 + V_1} = \frac{C_1}{2}$$

$$[\text{Ag}^+]_i = \frac{C \cdot V_1}{V_1 + V_1} = \frac{C}{2}$$

$$Q_{r,i} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]_i \cdot [\text{Cl}^-]_i} = \frac{4}{C \cdot C_1} = 1,88 \times 10^3$$

4. $Q_{r,i} < K$, le système évolue spontanément dans le sens de la formation du précipité de chlorure d'argent.

B. 1. a. Une fiole jaugée de 200 mL.

b. Une pipette jaugée de 20,0 mL.

$$2. \text{ a. } \sigma_1 = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{K}^+} \cdot [\text{K}^+] + \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{Ci}^{3-}} \cdot [\text{Ci}^{3-}] + \lambda_{\text{Gluc}^-} \cdot [\text{Gluc}^-] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-]$$

b. La concentration des ions Na^+ , K^+ , Ci^{3-} , Gluc^- ne varient pas, donc :

$$B = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{K}^+} \cdot [\text{K}^+] + \lambda_{\text{Ci}^{3-}} \cdot [\text{Ci}^{3-}] + \lambda_{\text{Gluc}^-} \cdot [\text{Gluc}^-]$$

$$D_1 = \lambda_{\text{Cl}^-} \cdot [\text{Cl}^-] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-]$$

c. Avant l'équivalence, les ions Cl^- sont progressivement remplacés par des ions NO_3^- de conductivité molaire ionique légèrement inférieure. La conductivité de la solution diminue progressivement.

$$3. \text{ a. } \sigma_2 = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{K}^+} \cdot [\text{K}^+] + \lambda_{\text{Ci}^{3-}} \cdot [\text{Ci}^{3-}] + \lambda_{\text{Gluc}^-} \cdot [\text{Gluc}^-] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-] + \lambda_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+]$$

$$\text{ b. } B = \lambda_{\text{Na}^+} \cdot [\text{Na}^+] + \lambda_{\text{K}^+} \cdot [\text{K}^+] + \lambda_{\text{Ci}^{3-}} \cdot [\text{Ci}^{3-}] + \lambda_{\text{Gluc}^-} \cdot [\text{Gluc}^-]$$

$$D_2 = \lambda_{\text{Ag}^+} \cdot [\text{Ag}^+] + \lambda_{\text{NO}_3^-} \cdot [\text{NO}_3^-]$$

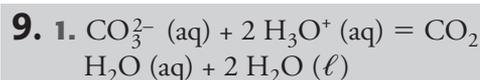
c. Après l'équivalence, les concentrations des ions Ag^+ et NO_3^- augmentent, donc la conductivité du mélange augmente.

4. a. V_E est déterminé par l'intersection des deux portions de droite : $V_E = 13,5$ mL.

b. $C = 2,87 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

c. $m_{\text{exp}} = 204$ mg.

d. Erreur relative : 0,029, soit 2,9 %.

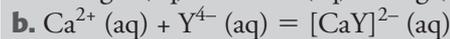
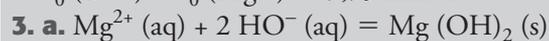


2. a. La solution rose en présence d'ions Ca^{2+} ou Mg^{2+} devient bleue lorsqu'elle ne contient plus d'ions calcium ou magnésium. Le N.E.T. est donc un indicateur de fin de réaction.

b. $C_1 = 7,75 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$n_1(\text{Ca}^{2+}) + n_1(\text{Mg}^{2+}) = 7,75 \text{ mmol}$$

$$\text{et } n_0(\text{Ca}^{2+}) + n_0(\text{Mg}^{2+}) = 7,75 \text{ mmol}$$



c. $C = 6,8 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

$$n_1(\text{Ca}^{2+}) = 6,8 \text{ mmol} \text{ et } n_0(\text{Ca}^{2+}) = 6,8 \text{ mmol}$$

4. $n_0(\text{Mg}^{2+}) = 0,95 \text{ mmol}$.

$m_0(\text{MgCO}_3) = 0,080 \text{ g}$ et

$m_0(\text{CaCO}_3) = 0,68 \text{ g}$ en accord.

Bibliographie

LIVRES

- *Chimie option Sciences expérimentales Première S*, collection Durupthy, Hachette, 1994.
- *Chimie du petit-déjeuner*, M. Terrien et J. Fournier, Cultures et Techniques, Nantes, 1998.
- *Chimie au lycée, mise au point et perspectives*, R. Gleize, collection Focus, CRDP Grenoble, 2001.
- *Chimie I, 1^{re} année PCSI*, A. Durupthy et coll., collection H. Prépa, Hachette, 2003. (L'annexe 2 est consacrée à la conductimétrie.)
- *Chimie II, 1^{re} année PCSI*, A. Durupthy et coll., collection H. Prépa, Hachette, 2003.

REVUE

- « Le titrage conductimétrique des ions sulfate dans l'eau minérale de Contrexéville : pas si simple », S. Lampert, *Bup*, n° 892, mars 2007.

DOCUMENTS

- Deuxième recueil des *Olympiades de Chimie*.
- Recueils des *Olympiades de Chimie*, 1994 et 2000.

Séparations d'espèces métalliques en hydrométallurgie

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :
D : Élaborer un « produit » de consommation : de la matière première à la formulation.

Techniques mises en jeu et activités

1. Séparer (1 séance)

- Illustrations de quelques procédés utilisés en hydrométallurgie.
- Production d'un oxyde à partir d'un minerai :
 - alumine, une étape dans l'élaboration de l'aluminium ;
 - dioxyde de titane(IV), une étape dans l'élaboration du titane.
- Séparation :
 - des ions fer(III) des ions zinc(II), une étape dans l'élaboration du zinc ;
 - des ions fer(III) des ions cuivre(II), une étape dans l'élaboration du cuivre.

Compétences exigibles

Justifier les opérations d'un protocole à partir de données physico-chimiques (température de changement d'état, solubilité, pH, densité).

Réinvestissements

- Réactions acido-basiques.
- Réactions d'oxydoréduction.

Matériel

1. Une étape de l'élaboration de l'aluminium

- Des tubes à essai dans leur portoir.
- Des agitateurs en verre.
- Des pipettes Pasteur.
- Un mortier et son pilon pour broyer la bauxite.
- Une capsule pour la pesée.
- Deux béchers de 150 mL.
- Une éprouvette graduée de 25 mL.
- Un thermomètre – 10 °C, 110 °C.
- Un dispositif de filtration avec Büchner.
- Deux verres de montre.
- Une solution de sulfate d'aluminium à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de soude à $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $3 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de fer(III) à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de thiocyanate de potassium à $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- De la bauxite naturelle.
- Du papier pH.

2. Une étape de l'élaboration du cuivre

- Des tubes à essai dans leur portoir avec bouchons.
- Des pipettes Pasteur.
- Un erlenmeyer de 150 mL.
- Un verre de montre ou une capsule pour la pesée.
- Du papier filtre.

- Un tampon Jex (laine de fer).
- Une solution de sulfate de cuivre(II) à $0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de soude à $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de sulfate de fer(III) à $0,050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de soude à $2,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution S' utilisée pour l'étude à $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en sulfate de fer(III) à $0,15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en sulfate de zinc et à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ en acide sulfurique.
- Du fer blanc désétamé par traitement par une solution concentrée de chlorure de fer(III).

Expérimenter

Deux des quatre manipulations proposées par le programme ont été décrites sous forme détaillée de protocole opératoire. L'hydrométallurgie du zinc fait l'objet de *Résoudre un exercice* n° 1, page 214, quant à l'obtention du dioxyde de titane à partir du minerai, beaucoup trop dangereuse dans sa réalisation puisqu'elle utilise de l'acide sulfurique concentré porté à plus de 200°C , nous en déconseillons très vivement la réalisation en séance de travaux pratiques.

1. Une étape de l'élaboration de l'aluminium

Les références fournies dans la *Bibliographie* permettront une bonne approche documentaire de l'hydrométallurgie de l'aluminium. Les manipulations proposées ont pour but d'illustrer au laboratoire les réactions mises en œuvre dans l'industrie. Les tests préliminaires réalisés doivent conduire les élèves à proposer un protocole permettant de séparer les éléments fer et aluminium.

Réponses aux questions



b. $Q_{r1} = \frac{1}{[\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^{-}]^3}$

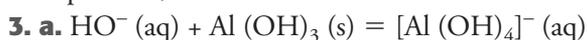
Lorsque le précipité apparaît $Q_{r1} = K_1$

$$[\text{HO}^{-}] = \left(\frac{1}{[\text{Al}^{3+}] \cdot K_1} \right)^{1/3}$$

$$= \left(\frac{1}{0,1 \times 1,0 \times 10^{32}} \right)^{1/3}$$

$$= 4,6 \times 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où $\text{pH} = 3,7$.



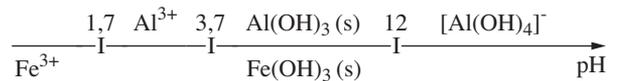
b. $Q_{r2} = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}}{[\text{HO}^{-}]}$

$$[\text{HO}^{-}] = \frac{[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}}{K_2} = \frac{0,10}{10}$$

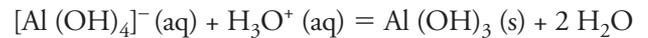
$$= 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

d'où $\text{pH} = 12$.

4.

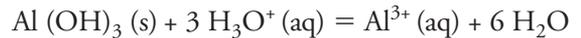


Lors de l'ajout d'acide chlorhydrique le système évolue de droite à gauche :



$$K'_2 = \frac{1}{[[\text{Al}(\text{OH})_4]^{-}] \cdot [\text{H}_3\text{O}^{+}]} = \frac{1}{K_2 \cdot K_e}$$

$$= 10^{13}.$$



$$K'_1 = \frac{[\text{Al}^{3+}]}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^3} = \frac{1}{K_1 \cdot K_e^3} = 10^{10}.$$



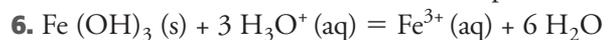
b. $Q_{r3} = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot [\text{HO}^{-}]^3}$

Lorsque le précipité apparaît $Q_{r3} = K_3$

$$[\text{HO}^{-}] = \left(\frac{1}{[\text{Fe}^{3+}] \cdot K_3} \right)^{1/3}$$

$$= \left(\frac{1}{0,10 \times 1,0 \times 10^{38}} \right)^{1/3}$$

$$= 4,6 \times 10^{-13} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ d'où } \text{pH} = 1,7.$$



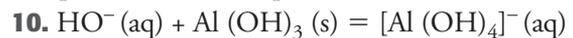
Il s'agit d'une réaction acido-basique.

$$K'_3 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{H}_3\text{O}^{+}]^3} = \frac{1}{K_3 \cdot K_e^3} = 10^4.$$

7. En maintenant le pH de la solution entre 1,7 et 3,7 seul l'hydroxyde de fer(III) précipiterait ; il suffirait alors de filtrer la solution pour récupérer les ions Al^{3+} en solution.

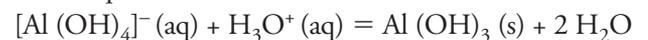
8. Voir le protocole effectivement proposé.

9. En broyant la bauxite on facilite son attaque par la soude, le contact solide-solution étant plus important lorsque le solide est en poudre.



11. En l'absence d'ion Fe^{3+} , la solution (0,5 mL) prélevée dans le tube à essai reste incolore lors de l'ajout de quelques gouttes de solution de thiocyanate de potassium

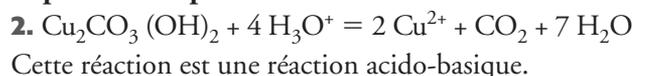
12. L'hydroxyde d'aluminium précipite selon la réaction d'équation :



2. Une étape de l'élaboration du cuivre

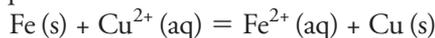
Lorsque l'élément cuivre est présent en très faibles teneurs dans un minerai, la solution obtenue par lixiviation est très diluée et le métal cuivre peut difficilement être obtenu par électrolyse. La manipulation proposée décrit le procédé alors utilisé.

Réponses aux questions

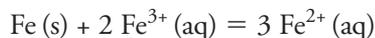


3. Le précipité vert obtenu lors de l'ajout de la solution de soude est de l'hydroxyde de fer(II) traduisant

la formation d'ions Fe^{2+} dans le tube T_1 selon la réaction d'équation :



4. Le précipité vert obtenu lors de l'ajout de la solution de soude est de l'hydroxyde de fer(II) traduisant la formation d'ions Fe^{2+} dans le tube selon la réaction d'équation :



La formation d'ions Fe^{2+} , vert pâle, explique la décoloration observée après agitation du fer dans la solution de fer(III).

5. Voir le protocole proposé.

$$\begin{aligned} \mathbf{6.} \quad m(\text{Cu})_{\text{max}} &= n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) \\ &= V(S') \cdot [\text{Cu}^{2+}] \cdot M(\text{Cu}) \\ &= 50 \times 10^{-3} \times 0,15 \times 63,5 = 0,48 \text{ g.} \end{aligned}$$

$$\rho = \frac{m(\text{Cu})_{\text{obtenu}}}{m(\text{Cu})_{\text{max}}}$$

Nous avons trouvé $m(\text{Cu})_{\text{obtenu}} = 0,42 \text{ g}$,

soit $\rho = 88 \%$.

7. Le fer participe à deux réactions : la réduction des ions cuivre(II) Cu^{2+} et la réduction des ions fer(III) Fe^{3+} ; il n'est donc pas possible de déterminer la masse de cuivre extrait par pesée des morceaux de fer-blanc.

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

$$\mathbf{1. 1. a.} \quad Q_{r_a} = [\text{Al}^{3+}] \cdot [\text{HO}^-]^3$$

$$\mathbf{b.} \quad Q_{r_b} = [\text{Fe}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2$$

$$\mathbf{c.} \quad Q_{r_c} = [\text{Zn}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2$$

$$\mathbf{2. a.} \quad Q_{r_a} = \frac{1}{[\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{HO}^-]^2}$$

$$\mathbf{b.} \quad Q_{r_b} = \frac{1}{[\text{Ag}^+]^2 \cdot [\text{CrO}_4^{2-}]}$$

$$\mathbf{c.} \quad Q_{r_c} = \frac{1}{[\text{Fe}^{2+}]^3 \cdot [\text{PO}_4^{3-}]^2}$$

$$\mathbf{2.} \quad K_d = 8,3 \times 10^{-17} ; K_e = 7,7 \times 10^{-3} ; K_f = 1,0 \times 10^{36}$$

3. a. Réaction acido-basique.

b. Réaction d'oxydoréduction.

c. Réaction de complexation.

d. Réaction acido-basique.

e. Réaction d'oxydoréduction.

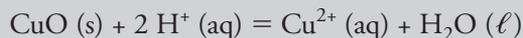
4. 1. *Lixiviation* : attaque d'un minerai par une solution acide ou basique.

Cémentation : réduction d'un ion métallique par un métal.

2. a. L'oxyde de cuivre CuO est attaqué par une solution d'acide sulfurique ; la solution obtenue contient des ions Cu^{2+} qui sont réduits par le fer en plaques.

b. L'ajout de soude donnerait un précipité vert de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ en présence d'ions Fe^{2+} .

c. *Lixiviation* :



Utiliser les acquis

5. 1. Voir les manipulations décrites page 210, § 1.1 et 1.2.

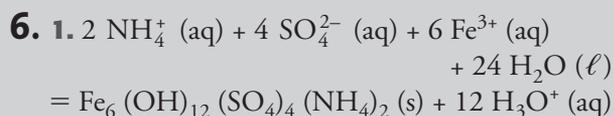
2. a. Voir page 211, § 1.3.

b. Voir *L'essentiel*, page 213.



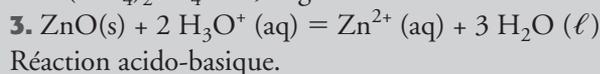
b. $m(\text{Al}) = 275 \text{ kg}$ et $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = 519 \text{ kg}$.

c. $m(\text{NaOH}) = 407 \text{ kg}$.



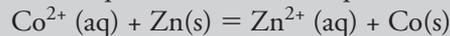
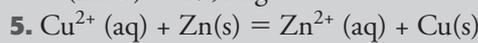
$$\mathbf{2.} \quad n(\text{NH}_4^+) = \frac{1}{3} n(\text{Fe}^{3+}) = 70 \text{ mol} ;$$

$$m(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 4,6 \text{ kg.}$$



$$\mathbf{4.} \quad n(\text{ZnO}) = \frac{1}{2} n(\text{H}_3\text{O}^+) = 210 \text{ mol.}$$

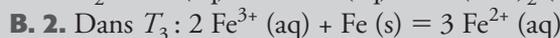
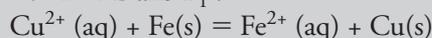
$$m(\text{ZnO}) = 17,1 \text{ kg.}$$



6. $m(\text{Zn}) = (n(\text{Cu}^{2+}) + n(\text{Co}^{2+})) \cdot M(\text{Zn}) = 11,8 \text{ kg}$.

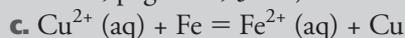
7. $[\text{Zn}^{2+}] = 2,84 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

7. A. 1. Dans T_1 :



3. a. Voir *Expérimenter*, page 212, § 2.2 ; présence d'ions Fe^{2+} .

b. Test négatif avec ion thiocyanate SCN^- (voir *Expérimenter*, page 210, § 1.2).



d. $m(\text{Fe}) = n(\text{Fe}) \cdot M_{\text{Fe}}$

$$= (n(\text{Cu}^{2+}) + \frac{1}{2} n(\text{Fe}^{3+})) \cdot M_{\text{Fe}}$$

$$= V \cdot ([\text{Cu}^{2+}] + \frac{1}{2} [\text{Fe}^{3+}]) \cdot M_{\text{Fe}} = 0,29 \text{ kg.}$$

8. Une technique par précipitation

A. 1. Le précipité apparaît pour $\text{pH} = 5,2$.



$$K_1 = \frac{1}{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}}^2}$$

$$\mathbf{b.} \quad Q_r = \frac{1}{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}] \cdot [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]^2}$$

c. Si $Q_r < K_1$, alors la réaction évolue en sens direct.

$$3. Q_r = K_1 = \frac{1}{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}}^2}$$

$$[\text{HO}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}}^2 = \frac{1}{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot K_1}$$

$$\begin{aligned} [\text{HO}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}} &= \sqrt{\frac{1}{[\text{Cu}_{(\text{aq})}^{2+}]_{\text{éq}} \cdot K_1}} \\ &= \sqrt{\frac{1}{0,10 \times 4,0 \times 10^{18}}} \\ &= 1,6 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}. \end{aligned}$$

$$4. [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = \frac{K_e}{[\text{HO}_{(\text{aq})}^-]_{\text{éq}}}$$

$$\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} = 5,2.$$

B. 1. D'après la courbe, pour un pH supérieur à 3,5, les ions Fe^{3+} ne sont plus présents en solution, ils ont totalement réagi pour former $\text{Fe}(\text{HO})_3$ (s).

2. a. Lorsque $\text{pH} = 4$, les ions Cu^{2+} n'ont pas précipité tandis que les ions Fe^{3+} ont précipité pour former le solide $\text{Fe}(\text{HO})_3$ (s). Ce solide est retenu dans le filtre, ainsi on extrait le fer(III).

b. La solution S_1 contient des ions Cu^{2+} .

c. Si on continue d'ajouter des ions HO^- dans la solution S_1 , il ne se forme pas de précipité de couleur rouille qui serait dû à la présence de Fe^{3+} , alors qu'il apparaît un précipité bleu dû à la présence de Cu^{2+} .

C. Une technique par oxydoréduction

1. Les ions Cu^{2+} réagissent totalement, l'élément cuivre est alors entièrement sous forme de cuivre métallique $\text{Cu}(\text{s})$.

2. Les ions Fe^{3+} réagissent totalement, l'élément fer est alors sous forme d'ions Fe^{2+} . Il peut cependant rester du fer métallique $\text{Fe}(\text{s})$ non consommé.

3. Le fer est en solution aqueuse, tandis que le cuivre est sous forme solide. Si on filtre, on sépare bien le cuivre du fer.

Conclusion

Les ions Cu^{2+} doivent rester sous cette forme afin de subir l'électrolyse. Avec la technique par oxydoréduction, ils seraient transformés en $\text{Cu}(\text{s})$. Donc seule la méthode par précipitation convient.

Bibliographie et site Internet

Ce chapitre et le suivant doivent beaucoup aux travaux et publications de Jean-Louis Vignes professeur à l'IUFM de Créteil. Nous tenons à le remercier très vivement.

LIVRES

- *L'Aluminium et ses alliages*, R. Guillot et coll. Que sais-je ?, PUF, 1985.
- *L'Oxydoréduction*, M. Verdaguer et J. Sarrazin, Ellipses, 1991.
- *Chimie Industrielle*, R. Perrin et J.-P. Scharff, Masson, 1993.
- *Données sur les principaux produits chimiques. Métaux et matériaux*, J.-L. Vignes, Centre de ressources pédagogiques en Chimie ENS, Cachan, 1997.
- *Chimie PC-PC**, A. Durupthy et coll., H. Prépa, Hachette, 2004.

REVUES

- « Illustration au laboratoire de l'élaboration industrielle du dioxyde de titane », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, J.-L. Vignes et coll., n° 732, mars 1991.
- « Une vie de fer-blanc », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 763, avril 1994.
- « Une vie de zinc (1) », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, J.-L. Vignes et coll., n° 766, juillet-août-septembre, 1994.
- « Une vie de zinc (2) », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, J.-L. Vignes et coll., n° 770, janvier 1995.
- « Une vie de cuivre », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, J.-L. Vignes et coll., n° 790-791, janvier-février 1997.
- « Une vie d'aluminium », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, J.-L. Vignes et coll., n° 790-791, janvier-février 1997.
- « L'hydrométallurgie (1) », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, J.-L. Vignes et coll., n° 857, octobre 2003.

DOCUMENTS

VIDÉOCASSETTE

- *Chimie des matériaux* (volume 2 : « Aluminium »), Collection In situ, Hachette, 2002.

CÉDÉROM

- Encyclopédie Hachette Multimédia, 2001.

INTERNET

- <http://www.aia.aluminium.qc.ca>

Électrolyses

Programme

Ce chapitre correspond à l'extrait suivant du programme :

D : Élaborer un « produit » de consommation : de la matière à la formulation (2).

Techniques mises en jeu et activités

2. Électrolyser (1 séance)

- Purifier, protéger (contre la corrosion).
- Embellir, récupérer.
- Affinage du cuivre.
- Dépôt électrolytique :
 - anodisation de l'aluminium ;
 - étamage électrolytique de l'acier ;
 - électrozingage.
- Récupération de l'étain (traitements d'effluents liquides).

Compétences exigibles

- Réaliser le montage électrique permettant d'effectuer une électrolyse.
- Écrire les réactions aux électrodes et relier les quantités de matière des espèces formées ou consommées à l'intensité du courant et à la durée de la transformation lors d'une électrolyse.
- Justifier les opérations d'un protocole à partir de données physico-chimiques (température de changement d'état, solubilité, pH, densité).

Réinvestissements

- Réactions d'oxydoréduction.
- Électrolyse.

Matériel

1. Affinage du cuivre

- Un tube en U pour électrolyse sur son support.
- Deux électrodes de graphite.
- Un multimètre en millivoltmètre.
- Un multimètre en milliampèremètre.
- Des fils de jonction (conformes aux normes de sécurité).
- Un générateur de tension variable ou un générateur 12 V (avec rhéostat pour montage potentiométrique).
- Une solution de sulfate de cuivre à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une bûchette en bois et des allumettes.
- Un bécher de 150 mL.
- Deux électrodes de cuivre, dont une constituée d'un fil très fin (reliée au pôle \oplus) et l'autre d'une plaque de cuivre (reliée au pôle \ominus), le tout monté sur un support (voir le *document 2*, page 220).
- Une ampoule basse tension.
- Un chronomètre.
- Une plaque de cuivre pur fraîchement décapée.
- Une plaque de cuivre impur ou de laiton, ou une pièce de monnaie contenant du cuivre (1, 2 ou 5 centimes d'euros).

2. Quelques dépôts électrolytiques

2.1 Anodisation de l'aluminium

- Une spatule et des chiffons.
- Un bec Bunsen ou un dispositif de chauffage au gaz.
- Une pince métallique.
- Des gants et des lunettes de protection.
- Cinq béchers de 150 mL.
- Un multimètre en millivoltmètre.

- Un multimètre en milliampèremètre.
- Des fils de jonction (conformes aux normes de sécurité).
- Un générateur de tension variable ou un générateur 12 V (avec rhéostat pour montage potentiométrique).
- Un chronomètre.
- Une plaque chauffante.
- De l'aluminium en poudre et du fil d'aluminium.
- Deux ou trois plaques d'aluminium entrant dans un bécher de 150 mL.
- Une lame de plomb.
- Un support d'électrodes permettant de plonger celles-ci dans un bécher
- De l'acétone.
- Une solution de soude à $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide nitrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide sulfurique à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'ammoniac à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'alizarine à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de bleu de méthylène à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.2 Electrozingage du fer

- Des tubes à essai dans leur support.
- Une pipette Pasteur et une boîte de Pétri.
- Un bécher pouvant accueillir les électrodes sur leur support.
- Un multimètre en millivoltmètre.
- Un multimètre en milliampèremètre.
- Des fils de jonction (conformes aux normes de sécurité).
- Un générateur de tension variable ou un générateur 12 V (avec rhéostat pour montage potentiométrique).
- Un chronomètre.
- Une solution de soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de phénolphthaléine à 1 % dans l'éthanol en flacon compte-gouttes.
- Une solution de sulfate de fer(II) à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium à $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution tiède corrosive constituée de 100 mL de chlorure de sodium à $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de 3 g d'agar-agar, de 5 mL de solution d'hexacyanoferrate(III) de potassium à $0,03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Deux clous qui auront été martelés, puis fraîchement décapés par l'action d'une solution d'acide sulfurique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; l'un deux ayant, à son extrémité, du zinc déposé par galvanisation (le clou aura été plongé dans du zinc fondu).
- Une solution d'électrolyte avec, pour 100 mL, 16,5 g de sulfate de zinc, 10 g de chlorure de potassium, 3 g d'acide borique.
- Du papier pH.

Expérimenter

Trois des cinq manipulations conseillées sont traitées en Travaux pratiques laissant ainsi la possibilité aux élèves, en fonction du matériel et des produits disponibles, de choisir les manipulations proposées.

L'étamage électrolytique de l'acier est proposé dans *Résoudre un exercice*, page 224 ; la cinquième manipulation indiquée dans les programmes, la récupération de l'étain des emballages en fer-blanc est une technique non développée en France à ce jour. Ne pas oublier, dans ces manipulations, que les élèves ne disposent pas de la notion de potentiel redox standard.

1. Affinage du cuivre

Deux manipulations sont présentées afin de mettre en évidence le rôle des électrodes dans une électrolyse.

1.1 Électrolyse d'une solution de sulfate de cuivre

Réponses aux questions

1. L'anode est relié au pôle \oplus du générateur et la cathode au pôle \ominus .

2. À la cathode :

dépôt de métal cuivre selon $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$

3. À l'anode : dégagement d'un gaz.

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

$2 \text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) = \text{S}_2\text{O}_8^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

$\text{Cu}(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Dégagement de dioxygène O_2 ; ce gaz peut être recueilli avec une petite éprouvette et on peut alors vérifier qu'il ravive la combustion d'une bûchette ne présentant plus qu'un point d'incandescence.

4. $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = 2 \text{Cu}(\text{s}) + \text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+(\text{aq})$

5. Au bout d'un certain temps la lampe s'éteint : le circuit est ouvert. Cela est dû à la disparition du fil relié au pôle \oplus (ici l'anode) :

$\text{Cu}(\text{s}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

6. À l'autre électrode, la cathode, reliée au pôle \ominus , les réactions suivantes sont possibles :

• réduction des ions cuivre(II) :

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$

• réduction de l'eau :

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

• réduction des ions sulfate :

$\text{SO}_4^{2-}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- + 4 \text{H}^+(\text{aq}) = \text{SO}_2(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

Il se produit la réduction des ions cuivre(II) Cu^{2+}

La masse de l'électrode reliée au pôle \ominus augmente.

7. $\text{Cu}(\text{s}) + \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) = \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$

anode solution solution cathode

$K = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^{2+}]} = 1,00$

La concentration de la solution reste constante.

8. Au cours de cette électrolyse, l'anode est consommée d'où l'appellation « anode soluble » bien qu'il ne s'agisse pas d'une dissolution.

9. La nature des produits formés lors d'une électrolyse dépend entre autres de la nature des électrodes utilisées.

1.2 Affinage proprement dit

Réponses aux questions

10. En plongeant une lame de zinc dans une solution de sulfate de cuivre on observerait la réaction spontanée d'équation :

$\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) = \text{Cu}(\text{s}) + \text{Zn}^{2+}(\text{aq})$

11. Voir la manipulation décrite page 221, § 1.2.

12. et 13. L'anode voit sa masse diminuer alors que celle de la cathode croît ; l'augmentation de masse de cette dernière peut-être différente de la diminution de masse de l'anode suivant la nature des impuretés de celle-ci.

Si elle contient des métaux plus nobles que le cuivre tels que l'argent ou l'or seul le cuivre est oxydé, les impuretés vont alors au fond du bécher, en revanche, en présence de fer, de nickel, de cobalt ou de zinc, d'autres oxydations que celle du cuivre peuvent être observées ; les impuretés peuvent alors, après oxydation, passer en solution ou précipiter sous forme d'hydroxyde et tomber au fond du bécher.

$$m(\text{Cu})_{\text{max}} = n(\text{Cu}) \cdot M(\text{Cu}) = \frac{n(e^-) \cdot M(\text{Cu})}{2}$$

$$= \frac{I \cdot t \cdot M(\text{Cu})}{2 \cdot F}$$

Le rendement faradique vaut ici $\rho = \frac{m(\text{Cu})_{\text{réelle}}}{m(\text{Cu})_{\text{max}}}$.

Dans les conditions proposées nous avons trouvé une valeur très proche de 1.

Pour cette électrolyse il serait bien de connaître la composition de l'anode :

– s'il s'agit d'une pièce de 1, 2 ou 5 centimes d'euros, elle est constituée d'acier cuivré et d'alliage nordique, c'est-à-dire d'un alliage, sans nickel mais avec du cuivre, du zinc et de l'aluminium ;

– s'il s'agit de centimes de dollar américain ou canadien, ils sont constitués de zinc recouverts de cuivre.

Les pièces de 10 cents, 20 cents et 50 cents sont constituées d'alliage nordique alors que celles de 1 euro et de 2 euros sont constituées de 75 % de cuivre et 25 % de nickel.

2. Quelques dépôts électrolytiques

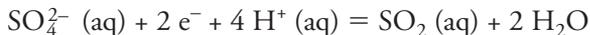
2.1 Anodisation de l'aluminium

Réponses aux questions

1. À la cathode, un gaz se dégage.

• Réduction de l'eau : $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2(\text{g})$

• Réduction des ions sulfate :



Le gaz formé est du dihydrogène H_2 .

2. À l'anode, de l'alumine se forme selon l'équation :



3. $2 \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$

4. En écrivant que :

$$n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F}$$

mais aussi $n(e^-) = 6 \cdot n(\text{Al}_2\text{O}_3) = \frac{6 \cdot m(\text{Al}_2\text{O}_3)}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)}$

il vient, avec $m(\text{Al}_2\text{O}_3) = S \cdot d \cdot \rho(\text{Al}_2\text{O}_3)$,

$$d = \frac{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot I \cdot t}{6 \cdot S \cdot \rho(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot F}$$

Avec $I = 0,20 \text{ A}$, $t = 1\,200 \text{ s}$ et $S = 2 \times 25 \text{ cm}^2$ on trouve une épaisseur $d = 2,6 \mu\text{m}$.

2.2 Électrozingage du fer

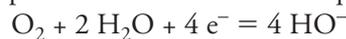
Avant d'aborder les techniques de dépôt de zinc par électrolyse il nous a paru souhaitable de mettre en évidence le phénomène de corrosion différentielle. Cette corrosion, dans laquelle l'oxydation et la réduction s'effectuent en deux lieux différents, met en jeu des micropiles ; la corrosion différentielle se manifeste en présence d'eau et de dioxygène lorsque le milieu (électrolyte, matériau métallique) est hétérogène.

Réponses aux questions

1. $3 \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + 2 [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq}) = \text{Fe}_3 [\text{Fe}(\text{CN})_6]_2(\text{s})$

2. La coloration bleue sur le clou C_1 traduit la formation d'ion Fe^{2+} résultant de l'oxydation du fer selon l'équation : $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$

3. L'autre réaction électrochimique qui se produit est la réduction du dioxygène O_2 avec formation d'ions hydroxyde HO^- comme le traduit la coloration rose prise par la phénolphthaléine selon la réaction d'équation :



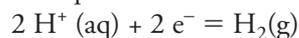
4. Le clou C_2 ne présente pas de zone colorée en bleu, il n'y a pas oxydation du fer constituant ce clou. La coloration rose de la phénolphthaléine traduisant la réduction du dioxygène signifie qu'une oxydation s'effectue sur le clou : c'est le zinc qui s'oxyde comme en témoigne un précipité blanc d'hexacyanoferrate(II) de zinc $\text{Zn}_2 [\text{Fe}(\text{CN})_6](\text{s})$, l'ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}(\text{aq})$ étant, vu les conditions opératoires, réduit en ion $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{2-}(\text{aq})$.

5. À la cathode : $\text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Zn}(\text{s})$

À l'anode : $\text{Zn}(\text{s}) = \text{Zn}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^-$

Il s'agit d'une électrolyse à « anode soluble ».

On constate qu'à la cathode s'effectue également un léger dégagement de dihydrogène due à la réaction électrochimique d'équation :



6. En écrivant que $n(e^-) = \frac{Q}{F} = \frac{I \cdot t}{F}$ mais aussi :

$$n(e^-) = 2 \cdot n(\text{Zn}) = \frac{2m(\text{Zn})}{M(\text{Zn})}, \text{ il vient :}$$

$$m(\text{Zn}) = \frac{I \cdot t \cdot M(\text{Zn})}{2F}$$

Avec $I = 0,40 \text{ A}$ et $t = 600 \text{ s}$, on trouve une augmentation de masse de la cathode : $m(\text{Zn}) = 81 \text{ mg}$.

On obtient en réalité une masse moindre en raison de la réaction concurrente de formation de dihydrogène.

La variation de masse de l'anode est très voisine de 81 mg.

Si l'on souhaite une variation de masse plus importante on pourra augmenter la durée d'électrolyse.

$$7. d = \frac{M(\text{Zn}) \cdot I \cdot t}{2S \cdot \rho(\text{Zn}) \cdot F}$$

Avec $I = 0,40 \text{ A}$, $t = 600 \text{ s}$, $S = 2 \times 25 \text{ cm}^2$ et $\rho(\text{Zn}) = 7,1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ on trouve une épaisseur $d = 2,3 \mu\text{m}$.

8. Si la réaction concurrente de formation de dihydrogène peut être négligée, la concentration en ions zinc(II) Zn^{2+} reste constante sinon elle augmente car il s'en forme alors plus à l'anode qu'il ne s'en consomme à la cathode.

S'autoévaluer

1. FAUX, c'est une réaction forcée.
 2. FAUX, à l'anode s'effectue une oxydation.
 3. a. et c. VRAI ; b. FAUX, la masse du dépôt est proportionnelle à la durée d'électrolyse si I est constant.
 4. VRAI.
 5. VRAI.
1. b. et c.
 - b. et d.
 - a., c. et d.
1. Voir *Expérimenter, document 1*, page 220.
 - À la cathode : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$
À l'anode : $2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = 4 \text{H}^+(\text{aq}) + 4 \text{e}^- + \text{O}_2(\text{g})$
 $2 \text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\ell) = 4 \text{H}^+(\text{aq}) + \text{O}_2(\text{g}) + 2 \text{Cu}(\text{s})$
 - La solution doit contenir comme seul cation que Sn^{2+} et le vase à étamer doit constituer la cathode (donc relié au pôle \ominus), (III) est donc le bon montage.

Utiliser les acquis

1. Les graisses sont non solubles dans l'eau.
- $2 \text{Al} + 2 \text{HO}^- + 6 \text{H}_2\text{O} = 2 [\text{Al}(\text{OH})_4]^- + 3 \text{H}_2$
- $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{e}^- + 6 \text{H}_{\text{aq}}^+$
 $2 \text{H}_{\text{aq}}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$
 $2 \text{Al} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2$
- $t = \frac{n(\text{e}^-) \cdot F}{I} = \frac{6 S \cdot d \cdot \rho(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot F}{M(\text{Al}_2\text{O}_3) \cdot I}$
 $= 3,0 \text{ h}$.
- Al_2O_3 est isolant, la résistance du circuit augmente.
1. Voir le *document* (III) de l'exercice 4, page 226, en remplaçant le vase par une boîte de conserve.
- À la cathode :
 $\text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Sn}$ et $2 \text{H}^+(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$
À l'anode :
 $\text{Sn} = \text{Sn}^{2+} + 2 \text{e}^-$ et $2 \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 4 \text{e}^- + 4 \text{H}^+(\text{aq})$
- a. $\text{Sn}^{2+} + \text{Sn} = \text{Sn} + \text{Sn}^{2+}$
- $t = \frac{n(\text{e}^-) \cdot F}{I} = \frac{2 S \cdot d \cdot \rho(\text{Sn}) \cdot F}{M(\text{Sn}) \cdot I}$
 $= 148 \text{ s}$.
- $W = U \cdot I \cdot t = 890 \text{ J} = 0,25 \text{ Wh}$.
- En réalité, il se forme aussi du dihydrogène à la cathode.
1. Espèces présentes : Zn^{2+} , NH_4^+ , Cl^-
 $[\text{Zn}^{2+}] = 1,32 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NH}_4^+] = 2,25 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{Cl}^-] = 4,89 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

- À la cathode : $\text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^- = \text{Zn}$
À l'anode : $\text{Zn} = \text{Zn}^{2+} + 2 \text{e}^-$
- $t = \frac{n(\text{e}^-) \cdot F}{I} = \frac{2 S \cdot d \cdot \rho(\text{Zn}) \cdot F}{M(\text{Zn}) \cdot I}$
 $= 1,68 \times 10^3 \text{ s}$
 $W = U \cdot I \cdot t = 50,4 \text{ kJ} = 14 \text{ Wh}$.
- À la cathode : dihydrogène : $2 \text{H}_{\text{aq}}^+ + 2 \text{e}^- = \text{H}_2$
À l'anode : dichlore : $2 \text{Cl}^- = \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$
- a. $t' = \frac{t}{0,9} = 1,87 \times 10^3 \text{ s}$.
- $W' = \frac{W}{0,9} = 15,5 \text{ Wh}$.
8. A. 1. À l'extérieur du générateur le courant va du pôle \oplus au pôle \ominus , les électrons vont en sens inverse dans les conducteurs métalliques ; les cations vont de (I) vers (II) et les anions vont en sens inverse.
- La transformation qui se produit lors d'une électrolyse est une réaction d'oxydoréduction forcée. Le générateur fournit l'énergie nécessaire à la réaction.
- À l'anode : $\text{Cu}(\text{s})_A = \text{Cu}^{2+}(\text{aq})_A + 2 \text{e}^-$
À la cathode : $\text{Cu}^{2+}(\text{aq})_C + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})_C$
- $\text{Cu}(\text{s})_A + \text{Cu}^{2+}(\text{aq})_C = \text{Cu}^{2+}(\text{aq})_A + \text{Cu}(\text{s})_C$
- Cette électrolyse est à « anode soluble » car au cours de la réaction le cuivre solide se consomme progressivement : il se « solubilise » en passant en solution.
- La concentration en ions cuivre(II) de la solution ne varie pas au cours de l'électrolyse car autant d'ions Cu^{2+} se forment à l'anode et disparaissent à la cathode.
- En milieu acide, Cu^{2+} est la seule espèce présente et peut être réduite en cuivre à la cathode ce qui ne serait pas le cas en milieu basique où $\text{Cu}(\text{OH})_2$ se formerait et ne pourrait être réduit.
1. La plaque d'acier doit jouer le rôle de cathode afin que s'y déroule la réaction d'équation :
 $\text{Cu}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{e}^- = \text{Cu}(\text{s})$
- $Q = I \cdot \Delta t$
- $Q = n_e \cdot N_A \cdot e$
- $n_e = 2 n_{\text{Cu}}$
- $n_{\text{Cu}} = \frac{I \cdot \Delta t}{2 N_A \cdot e}$ et
 $m_{\text{Cu}} = \frac{M_{\text{Cu}} \cdot I \cdot \Delta t}{2 N_A \cdot e}$
 $m_{\text{Cu}} = 237 \text{ mg}$.
- Ces deux masses ne sont pas égales car la plaque constituant l'anode contient des impuretés.
1. L'électrolyte en fusion dissout l'alumine :
 $\text{Al}_2\text{O}_{3(\text{s})} = 2 \text{Al}^{3+} + 3 \text{O}^{2-}$
- Les blocs de carbone constituant la cathode et tapissant les cuves sont reliés au pôle \ominus du générateur, ceux constituant l'anode et plongeant dans l'électrolyte en fusion sont reliés au pôle \oplus .
- $4 \text{Al}^{3+} + 6 \text{O}^{2-} = 4 \text{Al} + 3 \text{O}_2$

4. a.

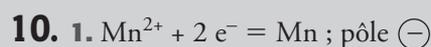
	Avancement	$4 \text{ Al}^{3+} + 6 \text{ O}^{2-} = 3 \text{ O}_2 (\text{g}) + 4 \text{ Al} (\text{s})$				Quantité d'électrons échangés
État initial	0	n_0	n_1	0	0	0
État en cours de transformation	x	$n_0 - 4x$	$n_1 - 6x$	$3x$	$4x$	$12x$
État final	x_f	$n_0 - 4x_f$	$n_1 - 6x_f$	$3x_f$	$4x_f$	$12x_f$

$$\text{D'où : } n_{e^-} = 3 \cdot n_{\text{Al}} = \frac{3 \cdot m_{\text{Al}}}{M_{\text{Al}}}$$

$$\text{b. } Q = n_{e^-} \cdot N_A \cdot e = 12x_f \cdot N_A \cdot e = 12x_f \cdot F$$

$$\text{c. } x_f = \frac{n_{\text{Al}}}{4} = \frac{m_{\text{Al}}}{4M_{\text{Al}}} = 1,00 \times 10^4 \text{ mol.}$$

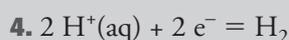
$$\Delta t = \frac{Q}{I} = \frac{12x_f \cdot F}{I} = 12,0 \times 10^4 \text{ s} \approx 30 \text{ h.}$$



2. Le gaz est du dioxygène :



$$\text{3. } m (\text{Mn}) = \frac{M_{\text{Mn}} \cdot I \cdot t}{2F} = 862 \text{ kg.}$$



$$\text{5. } Q_{\text{tot}} = I \cdot t = 3,024 \times 10^9 \text{ C ;}$$

$$Q_{\text{Mn}} = 2n (\text{Mn}) \cdot F = 2,285 \times 10^9 \text{ C.}$$

$$Q_{\text{H}_2} = 0,738 \times 10^9 \text{ C ;}$$

$$n (\text{H}_2) = 3,82 \text{ kmol} \quad \text{et} \quad m (\text{H}_2) = 7,65 \text{ kg.}$$

Bibliographie

Ce chapitre, comme le précédent, doit beaucoup aux travaux et publications de Jean-Louis Vignes, professeur à l'IUFM de Créteil. Nous tenons à le remercier très vivement.

LIVRES

- *Industrial Electrochemistry*, Derek Pletcher, Chapman and Hall, Londres, 1984.
- *L'Aluminium et ses alliages*, R. Guillot et coll. Que sais-je ?, PUF, 1985.
- *Chimie* (Tome II), C. Duboc-Chabanon, A. Colin U., 1987.
- *L'Oxydoréduction*, M. Verdaguer et J. Sarrazin, Ellipses, 1991.
- *Chimie Industrielle*, R. Perrin et J.-P. Scharff, Masson, 1993.
- *Électrochimie*, C. Rochaix, Nathan, 1996.
- *Données sur les principaux produits chimiques. Métaux et matériaux*, J.-L. Vignes, Centre de ressources pédagogiques en Chimie ENS, Cachan, 1997.
- *Florilège de chimie pratique*, F. Daumarie et coll., Hermann, 1999.
- *Chimie PC-PC**, A. Durupthy et coll., H. Prépa, Hachette, 2004.

REVUES

- « Expériences sur la corrosion des métaux » L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 635, janvier-février 1981.
- « Electroplastie », R. Parisot et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 670, janvier 1985.
- « Illustration au laboratoire de l'élaboration industrielle du dioxyde de titane », J.-L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 732, mars 1991.

- « Électrolyses », *Actualité chimique*, n° spécial janvier-février 1992.
- « Une vie de fer-blanc », J.-L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 763, avril 1994.
- « Une vie de zinc (1) », J.-L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 766, juillet-août-septembre, 1994.
- « Une vie de zinc (2) », J.-L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 770, janvier 1995.
- « Une vie de cuivre », J.-L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 790-791, janvier-février 1997.
- « Une vie d'aluminium », J.-L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 790-791, janvier-février 1997.
- « Une vie d'acier zingué », J.-L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 790-791, janvier-février 1997.
- Illustration d'un cours de protection contre la corrosion des matériaux – Exemple d'une séance de T.P. sur l'anodisation de l'aluminium, L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 851 (1) février 2003.
- « L'hydrometallurgie (1) », J.-L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 857, octobre 2003.
- « Manipulations sur le thème béton et corrosion », L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 879 (1), décembre 2005.
- « Détermination de la teneur en cuivre des pièces libellées en euros », L. Vignes et coll., *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 889 (2), décembre 2007.

DOCUMENTS

VIDÉOCASSETTE

- *Chimie des matériaux* (volume 2 : « Aluminium ») Collection In situ, Hachette, 2002.

CÉDÉROM

- Encyclopédie Hachette Multimédia, 2001.

Formulation et conditionnement

chapitre

20 chimie

Programme

Ce chapitre correspond à la troisième séance de l'extrait suivant du programme :

D : Élaborer un « produit » de consommation : de la matière première à la formulation (3 séances).

Techniques mises en jeu et activités

3. Formuler, conditionner* (1 séance)

- Recherche documentaire avec support expérimental chaque fois que possible :
 - les différentes formulations de l'aspirine et du paracétamol ;
 - les conservateurs alimentaires ;
 - les emballages alimentaires.

Compétences exigibles

Justifier les opérations d'un protocole à partir de données physico-chimiques (température de changement d'état, solubilité, pH, densité).

Réinvestissements

- Réactions acido-basiques.
- Réactions d'oxydoréduction.
- Électrolyse.

* *Activités pouvant donner lieu à l'utilisation des technologies de l'information et de la communication.*

Matériel

1. L'aspirine : un médicament aux nombreuses formulations

- Une boîte de modèles moléculaires.
- Un mortier et son pilon.
- Trois erlenmeyers.
- Une éprouvette graduée de 50 mL et une de 100 mL.
- Un agitateur magnétique et son barreau aimanté.
- Trois béchers de 150 mL et un de 50 mL.
- Des tubes à essai dans leur support dont un muni d'un tube à dégagement.
- Un agitateur en verre.
- Diverses formulations de l'aspirine (s'inspirer de la photo, page 229) dont Aspirine du Rhône 500[®], Catalgine[®], Aspirine pH[®], Alka-Seltzer[®], Aspégic[®], Aspirine UPSA[®].
- De l'eau distillée.
- Une solution d'acide chlorhydrique à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de soude à $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Un rouleau de papier pH et son échelle de teintes.
- Du bleu de bromothymol en flacon compte-gouttes.
- De l'eau de chaux (une solution limpide d'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$).
- Une solution d'acide chlorhydrique à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution de soude à $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

2. Un additif alimentaire : le dioxyde de soufre

- Un erlenmeyer de 250 mL.
- Une pipette jaugée de 20 mL.
- Une éprouvette graduée de 50 mL.
- Une burette graduée de 25 mL sur son support.
- Un agitateur magnétique et un barreau aimanté.
- Une spatule.
- Du vin blanc dont l'étiquette porte la mention : « contient des sulfites ».
- Une solution d'hydroxyde de sodium à $1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Une solution d'acide sulfurique à $2,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
- Du thiodène solide ou une solution d'empois d'amidon.
- Une solution de diiode à $2,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (préparée dans une solution d'iodure de potassium à $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$).

Expérimenter

1. L'aspirine : un médicament aux nombreuses formulations

Ce T.P. est l'occasion de préciser ce qu'est la formulation, étape importante d'un produit commercialisé. L'étude des différentes présentations de l'aspirine ou du paracétamol constitue une bonne approche de cette notion. Nous avons préféré l'aspirine beaucoup plus riche dans ses applications.

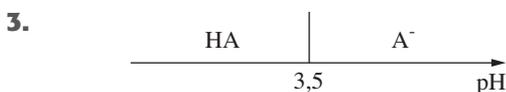
Les manipulations proposées permettent d'étudier la solubilité des différentes formes et l'origine de l'effervescence de certains comprimés.

Cette étude est aussi l'occasion d'aborder la notion de solution tampon qui n'est plus traitée dans le cadre du programme obligatoire de Terminale S.

Réponses aux questions

2. On trouve $\text{pH}(A) \approx 3,0$. La solubilité de l'aspirine dans l'eau est faible comme en témoigne le dépôt présent au fond du bécher (les tables donnent $s = 3,4 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ à 25°C dans l'eau).

Cette solubilité est encore plus faible en milieu acide (dépôt nettement plus important), en revanche la solubilité de l'aspirine est élevée en milieu basique, le comprimé étant dissous entièrement dans le bécher B.

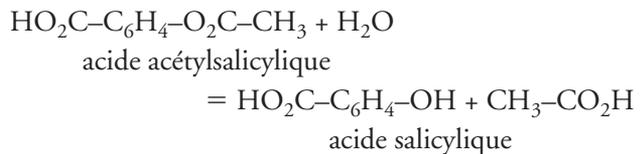


Dans les béchers A et C, l'aspirine est principalement sous sa forme acide, peu soluble, alors que dans le bécher B ($\text{pH} \approx 14$) elle est sous forme basique ionique.

4. Dans l'estomac, l'aspirine est assimilée sous sa forme acide et dans l'intestin sous sa forme basique.

La forme basique, ionique est hydrosoluble alors que la forme acide est liposoluble.

5. L'aspirine présente les groupes caractéristiques ou fonction acide carboxylique et ester ; dans l'organisme, en présence de catalyseurs enzymatiques, l'ester s'hydrolyse et donne l'acide salicylique selon la réaction d'équation :



6. *Excipient* : substance neutre dans laquelle on incorpore un médicament (principe actif) pour permettre son absorption.

7. La *Catalgine*[®] contient l'aspirine sous forme d'acétylsalicylate de sodium :

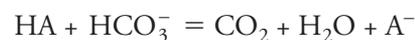


elle est donc soluble dans l'eau c'est-à-dire hydrosoluble.

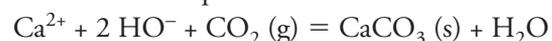
8. L'*Aspirine pH8*[®] est constituée d'acide acétylsalicylique enrobé dans une substance gastro-résistante. Cette substance n'est pas soluble dans la solution gastrique ; en revanche, elle est soluble dans la solution intestinale et libère progressivement l'aspirine. D'où le nom « d'aspirine retard » donné à cette formulation.

9. L'*aspirine effervescente* contient, à l'état solide, de l'acide acétylsalicylique, de l'acide citrique et de l'hydrogénocarbonate de sodium.

L'ion hydrogénocarbonate présent se comporte comme une base en solution aqueuse et réagit avec les acides présents ; ce qui provoque leur dissolution et un dégagement de dioxyde de carbone selon la réaction d'équation :



10. Pour mettre en évidence le dioxyde de carbone formé on peut réaliser la manipulation suivante : dans un tube à essai introduire 2 ou 3 mL d'eau de chaux puis, dans un autre tube à essai, 2 mL d'eau distillée avec quelques petits morceaux d'Alka-Seltzer[®] ; adapter un tube à dégagement et faire barboter le gaz qui se dégage dans le tube contenant l'eau de chaux : un trouble blanc de carbonate de calcium se forme selon la réaction d'équation :



11. Ce médicament est ionique d'où sa grande solubilité dans l'eau.

12. $M(\text{acétylsalicylate de lysine}) = 326 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

$$M(\text{aspirine}) = 180 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Un médicament qui contient 1 800 mg d'acétylsalicylate de lysine apporte à l'organisme une masse m d'aspirine, telle que :

$$m = 1\,800 \times \frac{180}{326} = 994 \text{ mg}$$

soit environ 1 000 mg.

13. Nous avons trouvé les valeurs suivantes :

Solution	B	C	D
$\text{pH}_{\text{initial}}$	5,9	5,9	5,9
Addition de	80 mL d'eau distillée	1 mL de solution acide	1 mL de solution de soude
pH_{final}	6,0	5,8	6,0

La variation de pH est faible.

Une solution tampon est une solution dont le pH varie peu par dilution ou ajout d'acide ou de base en quantités modérées.

14. À $\text{pH} \approx 6$, l'aspirine tamponnée est sous sa forme basique et n'est donc pas agressive pour l'estomac.

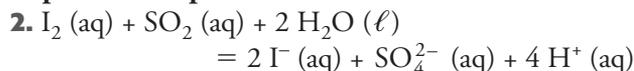
15. À partir des expériences réalisées, des indications données dans le protocole du T.P. et des renseignements figurant sur les étiquettes des médicaments complétées par les notices présentes dans le dictionnaire *Vidal* il est facile d'établir le tableau suivant :

Formulation	Forme du principe actif	Caractéristique principale	Niveau d'assimilation principale
Aspirine du Rhône®	Forme acide	Simple, liposoluble	Estomac
Catalgine®	Forme basique	Hydrosoluble	Intestin
Aspirine pH8®	Forme acide	Forme retard	Intestin
Aspégic®	Forme basique	Hydrosoluble	Intestin
Alka-Seltzer®	Forme basique	Effervescente	Intestin
Aspirine UPSA® tamponnée	Forme basique	Effervescente, tamponnée	Intestin

2. Un additif alimentaire : le dioxyde de soufre

Parmi les divers additifs possibles nous avons souhaité étudier le dioxyde de soufre présent dans de nombreuses boissons et dont une récente législation impose aux fabricants de boissons (vins, cidres,...) d'en indiquer la présence.

Réponses aux questions



3. Le dioxyde de soufre se trouve sous forme d'ion sulfite $\text{SO}_3^{2-} (\text{aq})$ à $\text{pH} = 12,5$.

4. L'acide sulfurique réagit avec les ions hydroxyde en excès et avec les ions sulfite et abaisse le pH de la solution. Le thiodène (ou l'empois d'amidon) est un indicateur de fin de réaction ; il donne une couleur bleu-violacé en présence de diiode ; cette couleur apparaît donc ici à l'équivalence.

5. $C (\text{SO}_2)_{\text{tot}} = \frac{C_0 (\text{I}_2) \cdot V_{\text{éq}}}{V_{\text{vin blanc}}}$
 $t (\text{SO}_2)_{\text{tot}} = M (\text{SO}_2)_{\text{tot}} \cdot C (\text{SO}_2)_{\text{tot}}$

Corrigés des exercices

S'autoévaluer

1. 1. b. et c. 2. c. 3. b. et c.

2. 1. a. *Principe actif*: substance présentant des propriétés thérapeutiques.

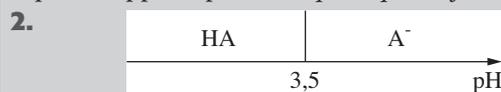
b. *Excipient*: substance neutre dans laquelle on incorpore un médicament (principe actif) pour permettre son absorption.

c. *Formulation*: ensemble d'opérations qui permet de donner à une substance des propriétés qui en facilitent l'emploi ou la consommation.

2. a. *Hydrosoluble*: soluble dans l'eau (méthanol, composés ioniques).

b. *Liposoluble*: soluble dans les corps gras (huiles, graisses).

3. 1. *Médicament*: mélange de diverses substances dont l'une au moins possède des propriétés thérapeutiques et appelée pour cela *principe actif*.



a. HA : liposoluble ; b. A⁻ : hydrosoluble.

Utiliser les acquis

4. 1. Amine-NH₂ ; acide carboxylique-CO₂H

2. H₂L⁺ et HG

3. $\text{pH} \leq 3,5$: C₉H₈O₄ ; $\text{pH} \geq 3,5$: C₉H₇O₄⁻
 À $\text{pH} = 6,5$: C₉H₇O₄⁻

4. H₂L⁺ + C₉H₇O₄⁻

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

5. 1. $V = 100 \text{ mL}$.

2. $C = 1,39 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3. a. HA.

b. $\tau = \frac{10^{-\text{pH}}}{C} = 0,14$.

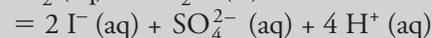
4. a. AH (aq) + HCO₃⁻ (aq)



b. A⁻ (aq).

c. Une *formulation tamponnée* donne une solution dont le pH varie peu par dilution ou ajout d'acide ou de base en quantités modérées.

6. 1. $\text{I}_2 (\text{aq}) + \text{SO}_2 (\text{aq}) + 2 \text{H}_2\text{O} (\ell)$



2. L'empois d'amidon facilite le repérage de l'équivalence.

3. Dosage direct.

4. $n_E (\text{I}_2) = n_{\text{tot}} (\text{SO}_2)$, d'où :

$$C = \frac{C' \cdot V'_E}{V} = 1,23 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$t = C \cdot M (\text{SO}_2) = 0,0791 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$$

soit 79,1 mg · L⁻¹ : ce vin est en accord avec la loi.

7. 1. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{CO}_2$

2. a. (1) = 0,020 ; (2) = 0,044 ; (3) = 0,10 ;
 (4) = 0,12 ; (5) = 0,055.

c. La courbe est une droite passant par l'origine.

L'absorbance est proportionnelle à la concentration.

3. a. La solution étudiée suit effectivement la loi de BEER-LAMBERT.

b. $\varepsilon = \frac{A}{L \cdot C} = 1,16 \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$.

4. a. On détermine l'abscisse du point d'ordonnée $A_5 = 0,055$.

On trouve $C_5 = 13,5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$.

b. $t_5 = M(\text{CO}_2) \cdot C_5 = 595 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, le vin étudié entre donc dans la catégorie des vins cités dans le texte.

Bibliographie et sites Internet

LIVRES

- *Guide des arômes, colorants, additifs alimentaires*, P. Galtier, Éditions J.-P. Delarges, 1976.
- *E comme additifs*, M. Hanssen, Flammarion, 1987.
- *L'aspirine*, L. F. Perrin et P. E. Laurent, Ellipses, 1991.
- *Les secrets de la casserole*, H. This, Belin, 1993.
- *Chimie dans la maison*, D. Crouzet-Deprost et coll. Cultures et Techniques, Nantes, 1996.
- *Florilège de chimie pratique*, F. Daumarie et coll., Hermann, 1999.
- *L'avenir est dans la boîte*, O. Picot, Editions 1, 2002.
- *Chimie, Terminale S*, A. Durupthy et coll., Hachette, 2006.
- *Le Vidal*.

REVUES

- « Un médicament mal connu : l'aspirine », L. Barin, *La Recherche*, n° 45, mai 1974.

- « L'aspirine », O. Robert et B. Vargaftig, *La Recherche*, n° 182, novembre 1986.
- « L'aspirine », G. Weissmann, *Pour la Science*, n° 161, mars 1991.
- « Une vie de fer-blanc », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 763, avril 1994.
- « Boites-boisson en aluminium », W. Hosford J. Duncan, *Pour la Science*, n° 205 novembre, 1994.
- « L'acide acétylsalicylique : l'aspirine », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 775, juillet-août-septembre 1995.
- « Le médicament, un comprimé de chimie », *Revue du palais de la découverte*, n° spécial 46, décembre 1995.
- « La pharmacocinétique de l'aspirine », *Revue du palais de la découverte*, n° 235, février 1996.
- « L'aspirine de la tête aux pieds », *Revue du palais de la découverte*, n° 238, mai 1996.
- « Aspirine, cette sacrée coquette », *Revue du palais de la découverte*, n° 243, décembre 1996.
- « Une vie d'aluminium », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 790-791 janvier-février 1997.
- « La chimie organique sans maux de tête avec l'aspirine », *Bulletin de l'Union des Physiciens*, n° 839, décembre 2001.

VIDÉOCASSETTE

- *Chimie des matériaux* (volume 2 : « Aluminium »), Collection In situ, Hachette, 2002.

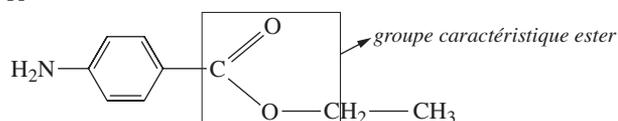
SITES INTERNET

- <http://www.univers-emballage.com/barquette/intro.barq.htm>
- <http://reseau-qualite-franco.org/fiche4.pdf>
- <http://www.aia.aluminium.qc.ca>

1. Synthèse d'un médicament : la benzocaïne

A. À propos de l'estérification

1.



2. Formule semi-développée de l'acide 4-aminobenzoïque ci-contre.

3. La réaction d'estérification est lente et limitée.

B. Quelques justifications de certaines opérations du mode opératoire

1.1. Les ions hydronium sont des catalyseurs.

1.2. Le chauffage permet d'accroître la température, ainsi la réaction est plus rapide.

Le chauffage à reflux permet d'éviter les pertes de matières, puisque les espèces gazeuses sont condensées dans le réfrigérant à boules et elles retombent dans le ballon.

1.3. En utilisant un large excès d'un des deux réactifs, on améliore le rendement de la réaction.

L'équilibre est déplacé dans le sens de la formation de l'ester E.

2.1. L'ajout de la solution de carbonate de sodium permet d'éliminer l'acide présent dans la phase organique.

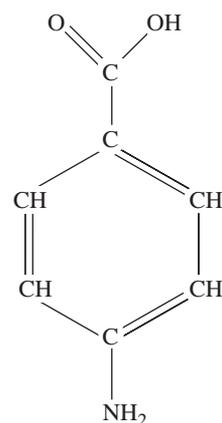
2.2. Après ajout de solution de carbonate de sodium le pH vaut 9, il est supérieur au pK_A , donc c'est la base conjuguée A^- qui prédomine en solution.

2.3. A^- est très majoritairement dans la phase aqueuse. On a ainsi extrait HA de la phase organique.

2.4. La phase organique constitue la phase inférieure de l'ampoule à décanter.

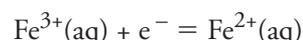
2.5. Le sulfate de magnésium anhydre est un desséchant, il permet d'éliminer toute trace d'eau de la phase organique.

3. Le chromatogramme montre deux taches pour le solide synthétisé : le solide n'est pas pur.



2. Étude d'un médicament

1. Principe :



2. Préparation de l'échelle des teintes

2.1. Une fiole jaugée de 50,0 mL, une burette graduée de 25,0 mL pour verser la solution S, une pipette jaugée de 2,00 mL et une pipette jaugée de 1,00 mL ainsi que trois béchers.

2.2. Il s'agit d'une dilution de facteur de dilution égal à 2.
 $t_1 = 10,0 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$.

2.3. Tous les ions fer(II) doivent être complexés par l'o-phénanthroline. En effet, le complexe coloré obtenu est ensuite dosé.

2.4. La courbe $A = f(t)$ est une droite passant par l'origine d'équation $A = k \cdot t$ avec k coefficient directeur de cette droite. $k = 0,18 \text{ L} \cdot \text{mg}^{-1}$.

L'équation de la droite est donc :

$$A = 0,18 \cdot t, \text{ avec } t \text{ en } \text{mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ et } A \text{ sans unité.}$$

3. Détermination expérimentale de la teneur en élément fer

3.1. On veut mesurer l'absorbance due uniquement au complexe formé par réaction entre l'ion fer(II) et l'o-phénanthroline. Celui-ci doit donc être la seule espèce chimique absorbant de la lumière de longueur d'onde $\lambda = 500 \text{ nm}$. Le colorant rose peut perturber la mesure de A.

3.2. $A = 1,35$ et $t'_0 = \frac{A}{0,18} = 7,5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$
 dans le mélange.

Le mélange a été obtenu par dilution de la solution S_0 de facteur de dilution égal à 10, donc :

$$t_0 = 10 t'_0 = 75 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}.$$

3.3. $m = 75 \text{ mg}$.

Écart relatif : 6,3 %, l'indication du fabricant est donc validée.

3.4. D'après l'équation de dissolution du sulfate de fer sesquihydraté $n(Fe^{2+}) = n_{\text{solide}}$.

On en déduit : $M_S = 178,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ puis $x = 1,5$.

3. L'eau de DAKIN

1. Dosage par spectrophotométrie du permanganate de potassium en solution

1.1 $m = c_0 \cdot V_0 \cdot M = 0,79 \text{ g.}$

1.2. a. La courbe obtenue est une droite passant par l'origine d'équation $A = k \cdot c$

k : coefficient directeur de la droite, tel que :

$$k = 2,2 \times 10^3 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1};$$

$$A = 2,2 \times 10^3 \cdot c.$$

b. La longueur d'onde choisie (530 nm) correspond au maximum d'absorption.

c. Le maximum du spectre correspond à une absorbance de 2,5, supérieure aux absorbances indiquées dans le tableau. Le spectre a été réalisé avec une solution de concentration plus élevée.

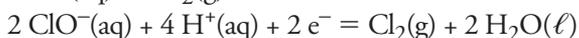
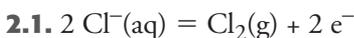
1.3. a. $A = 0,14 c_{\text{exp}} = 6,4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

b. $c = \frac{m}{M \cdot V} = 6,3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

Écart relatif : 0,55 %.

La valeur obtenue expérimentale est bien conforme à l'étiquette.

2. Détermination de la masse de chlore actif



2.2. a. Si on veut récupérer du dichlore gazeux il vaut mieux utiliser de l'eau salée dans laquelle le dichlore est peu soluble.

b. $m = \frac{M \cdot V}{V_m} = 0,503 \text{ g.}$

Écart relatif : 0,58 %.

Les résultats obtenus sont conformes à ceux donnés par l'étiquette.

3. Rôle du dihydrogénophosphate de sodium dihydraté

Il faut éviter la réaction (1) qui provoque un dégagement de dichlore, gaz dangereux.

4. Analyse d'un lait

1. Dosage conductimétrique

1.1. Pour fabriquer la solution S on a effectué une dilution d'un facteur égal à 5.

La solution fille S est cinq fois moins concentrée que la solution mère S_0 .

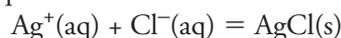
1.2. On verse de la solution S dans un bécher, puis on prélève, à l'aide d'une pipette jaugée de 10,0 mL munie d'un pipeteur, 10,0 mL de solution que l'on verse dans un autre bécher.

1.3. Schéma habituel de titrage avec cellule conductimétrique et un conductimètre.

1.4. La conductivité initiale est due aux ions présents dans la solution S , c'est-à-dire les ions chlorure et d'autres ions qui eux ne réagiront pas lors du titrage et assurent l'électroneutralité de la solution.

1.5. On ajoute des ions $\text{Ag}^+(\text{aq})$ et $\text{NO}_3^-(\text{aq})$ dans le milieu.

Les cations Ag^+ réagissent avec les anions Cl^- selon la réaction d'équation :



Avant l'équivalence, les ions Ag^+ sont limitants. La concentration en ions Cl^- diminue alors que celle des ions nitrate augmente. Tout se passe comme si les anions Cl^- étaient remplacés par des anions NO_3^- . Comme $\lambda(\text{NO}_3^-)$ est légèrement inférieure à $\lambda(\text{Cl}^-)$, la conductivité diminue faiblement.

Dans la deuxième partie, il n'y a plus d'ions chlorure, les ions Ag^+ ne réagissent plus. La quantité d'ions Ag^+ et NO_3^- augmente ainsi que leur concentration, la conductivité augmente donc.

1.6. La conductivité passe par un minimum qui correspond à l'équivalence : tous les ions chlorure ont été consommés, et les ions Ag^+ ne sont pas encore en excès. Les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques.

1.7. Le volume équivalent correspond à l'abscisse du point d'intersection des deux segments de droite. On lit $V_{2E} = 12,0 \text{ mL}$.

1.8. À l'équivalence, les réactifs ont été introduits dans les proportions stoechiométriques, soit :

$$n_E(\text{Ag}^+) = n_i(\text{Cl}^-)$$

1.9. $C_2 \cdot V_{2E} = n_i(\text{Cl}^-) = C_S \cdot V_1.$

$$C_S = \frac{5,00 \times 10^{-3} \times 12,0}{10,0} = 6,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$$

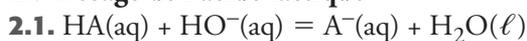
Et d'après la question 1.1.

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

1.10. $t = C_0 \cdot M(\text{Cl}^-) \quad t = 1,07 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}.$

La masse obtenue est bien comprise entre 1,0 g et 2,0 g par litre de lait.

2. Dosage de l'acide lactique



Cette réaction doit être rapide et totale.

2.2. $K = \frac{K_{A3}}{K_{A1}} = 1,3 \times 10^{10}.$

Remarque : la grande valeur de K laisse supposer que la réaction est totale.

2.3. Au début du dosage, le pH est de 2,9 ; l'espèce prédominante est alors $\text{HA}(\text{aq})$.

2.4. Si les espèces $\text{HA}(\text{aq})$ et $\text{A}^-(\text{aq})$ sont présentes en quantités égales, alors $\text{pH} = \text{p}K_{A3}$

D'après le tableau pour un $\text{pH} = \text{p}K_{A3} = 3,9$, on a :

$$V_B = 6,0 \text{ mL}.$$

2.5. À l'équivalence, les réactifs sont introduits dans les proportions stoechiométriques.

$n_i(\text{HA}) = n_E(\text{HO}^-) = C_B \cdot V_{BE} = 6,00 \times 10^{-4} \text{ mol}$ d'acide lactique dans un volume $V_A = 20,0 \text{ mL}$ de lait.

2.6. Concentration massique en acide lactique du lait :

$$t_{\text{HA}} = \frac{m_{\text{HA}}}{V_A} = \frac{n_{\text{HA}} \cdot M(\text{HA})}{V_A} = 2,7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}; \quad t_{\text{HA}} > 1,8 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1};$$

donc le lait n'est pas frais.

5. Dosage de l'étain dans le fer blanc

A. Électrolyse

1. Au niveau de la plaque de fer blanc il y a des réactions d'oxydation, il s'agit donc de l'anode. Lors des oxydations il y a production d'électrons qui vont vers la plaque P_2 du générateur qui est donc la plaque positive.

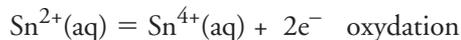
2. L'apparition de la couleur rouge indique que tout l'étain a été oxydé, puisqu'il y a apparition d'ions fer(II).

3. D'après l'équation $\text{Sn}(s) = \text{Sn}^{2+}(\text{aq}) + 2e^-$, on a :

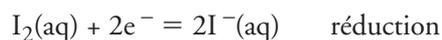
$$n(\text{Sn})_{\text{consommé}} = n(\text{Sn}^{2+})_{\text{formé}}$$

B. Dosage indirect de l'étain électrolysé

1. Couple $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$:



Couple I_2 / I^- :



2.a. $n = c \times V = 1,0 \times 10^{-4} \text{ mol de } \text{I}_2$.

b. D'après l'équation $n_2 = \frac{n(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})}{2}$

$$\begin{aligned} n_2 &= \frac{c' \cdot V'}{2} = \frac{5,0 \times 10^{-3} \times 9,7 \times 10^{-3}}{2} \\ &= 2,4 \times 10^{-5} \text{ mol de } \text{I}_2 \end{aligned}$$

c. $n_{\text{Sn}^{2+}} = n - n_2 = 7,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

d. $n_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}^{2+}} = 7,6 \times 10^{-5} \text{ mol}$.

$$m_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}^{2+}} \cdot M_{\text{Sn}} = 9,0 \text{ mg ce qui donne :}$$

$$m_{\text{Sn}} = n_{\text{Sn}^{2+}} \cdot M_{\text{Sn}} = 9,0 \text{ mg.}$$

Annexes

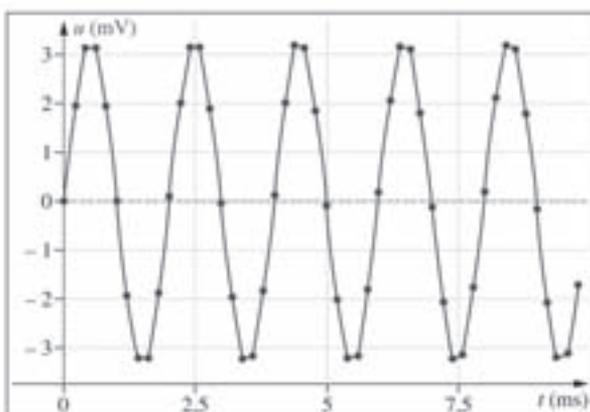
PHYSIQUE

SYSTÈMES D'ACQUISITION INFORMATISÉE

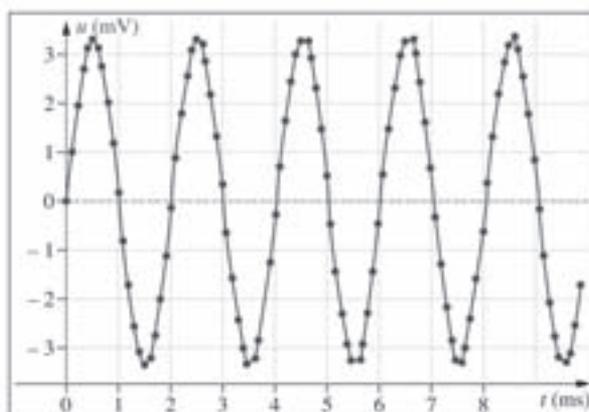
Il existe plusieurs systèmes d'acquisition sur le marché mais certains paramètres sont communs à tous. À l'ouverture du logiciel qui commande la carte d'acquisition certains paramètres de l'acquisition informatisée sont proposés par défaut. On trouve notamment la durée totale de l'acquisition ainsi que le nombre de mesures effectuées pendant cette durée.

1. NOMBRE DE MESURES

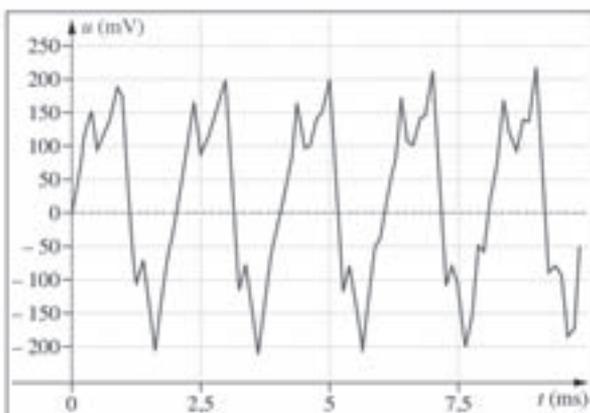
Effectuer une acquisition comportant un nombre de points de mesure trop restreint peut fausser les résultats ou modifier l'allure du signal. Pour un signal sinusoïdal, 20 points de mesure par période sont un minimum. Des signaux plus complexes, tels que ceux rencontrés lors d'acquisitions de signaux électriques correspondant à des sons émis par des instruments de musique, nécessitent plus de points par période.



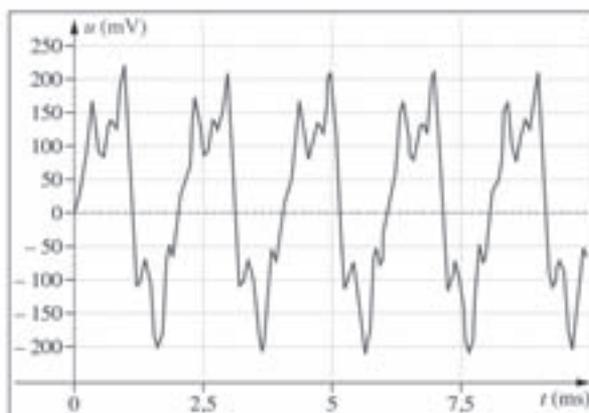
Doc. 1 Signal sinusoïdal de fréquence 500 Hz acquis avec 50 mesures. Cinq périodes sont tracées avec 50 points, soit 10 points par période.



Doc. 2 Signal sinusoïdal de fréquence de 500 Hz acquis avec 100 mesures. Cinq périodes sont tracées avec 100 points soit 20 points par période.



Doc. 3 Signal électrique correspondant à un si_3 émis par un instrument de musique de fréquence 493 Hz acquis avec 100 mesures. Chaque période du signal est tracée à l'aide de 20 points.



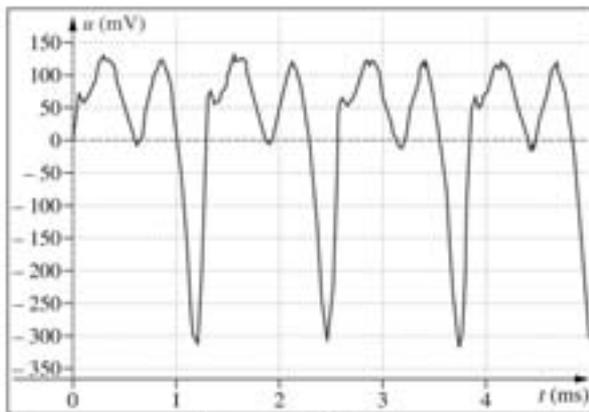
Doc. 4 Signal électrique correspondant à un si_3 émis par un instrument de musique de fréquence 493 Hz acquis avec 500 mesures. Chaque période du signal est tracée à l'aide de 100 points.

Plus le signal électrique à acquérir est complexe, plus le nombre de points de mesure à effectuer par période doit être important. Il faut donc privilégier une acquisition avec un nombre de points de mesure élevé.

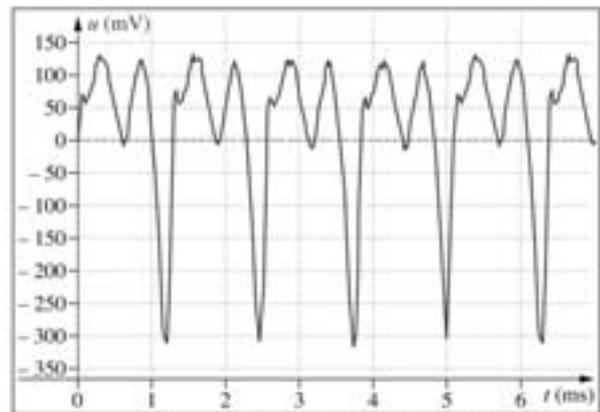
2. DURÉE DE L'ACQUISITION

Il est nécessaire d'avoir une idée sur la durée totale de l'acquisition connaissant, par exemple, la fréquence du signal périodique à acquérir.

Supposons un son de fréquence 1,0 kHz. Sa période est de 1,0 ms. Si on désire visualiser cinq périodes, on choisit une durée totale d'acquisition de 5 ms. La première acquisition effectuée, on ajuste la durée totale.



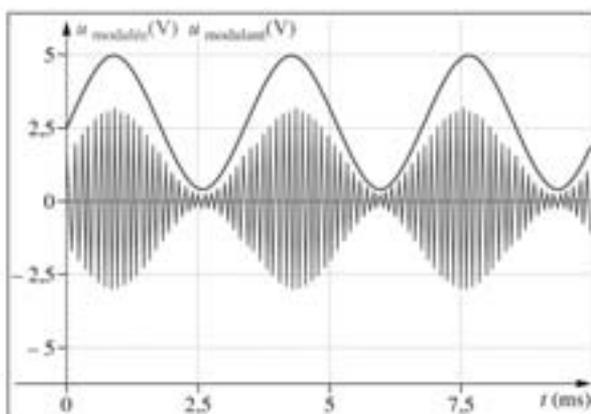
Doc. 5 Une première acquisition sans connaître exactement la fréquence du signal périodique. Avec les outils du logiciel, on détermine la valeur de la période.



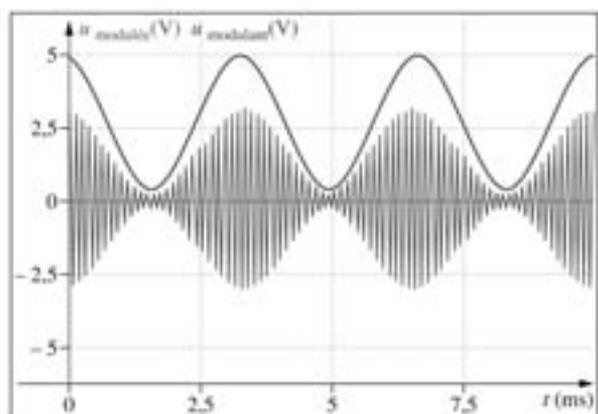
Doc. 6 Connaissant la valeur de la période du signal, on ajuste la durée totale de l'acquisition afin d'avoir le nombre de périodes souhaité, ici 5.

3. SYNCHRONISATION DE L'ACQUISITION

Certains phénomènes sont très rapides ou nécessitent d'être exploités à des moments bien précis. Un déclenchement manuel de l'acquisition est alors impossible. Une fonction du logiciel va permettre de synchroniser le début de l'acquisition avec une valeur de la tension acquise ainsi que son sens de variation.



Doc. 7 On a synchronisé l'acquisition sur le signal nommé u_{modulant} . Le déclenchement de l'acquisition débute lorsque la tension u_{modulant} passe par la valeur de 2,5 V tout en augmentant.



Doc. 8 On a synchronisé l'acquisition sur le signal nommé u_{modulant} . Le déclenchement de l'acquisition débute lorsque la tension u_{modulant} passe par la valeur de 5 V tout en diminuant.

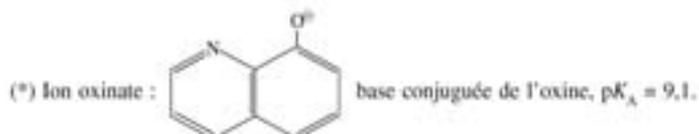
CHIMIE

1. PRODUITS DE SOLUBILITÉ À 25 °C

Les constantes pK_s données correspondent aux constantes d'équilibre des réactions :



cation \ anion	HO ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	IO ₃ ⁻	CN ⁻	SCN ⁻	S ²⁻	SO ₃ ²⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₂ ⁻	HPO ₄ ²⁻	PO ₄ ³⁻	CrO ₄ ²⁻	C ₂ O ₄ ²⁻	CO ₃ ²⁻	CH ₃ CO ₂ ⁻	oxinate(*)
Mg ²⁺	10,7 blanc				2,5				2,5 blanc	2,3 blanc			27,2 blanc		4,1 6,0 blanc			
Ca ²⁺	5,2 blanc				6,2				4,0	4,6 blanc		6,6 blanc	26,0 blanc	3,2	8,6 blanc	8,2 blanc		11
Ba ²⁺	2,3 blanc				8,8 blanc				8,0 blanc	9,9 blanc		7,6 blanc	29,0 blanc	9,9 jaune	7,0	8,3 blanc		28,2
Cr ³⁺	31 vert												22,0 blanc					
Mn ²⁺	12,8 rose				6,3			9,6 rose					22,0 blanc		5,3	10,7 rose		19,3
Fe ²⁺	15,1 vert							17,2 noir						5,6	6,7	10,5 vert		18,8
Fe ³⁺	38 rouille							85 noir					22,0 jaune					
Co ²⁺	15,6 bleu				4,0			20,4 noir							5,4	12,8 mauve		25
Ni ²⁺	14,7 vert				7,8	22,5 vert		22 noir							7,0	8,2 vert		26
Cu ²⁺	19,7 bleu				7,1		14,3	35,2 noir						5,4	7,5	9,6 bleu-vert		29,6
Zn ²⁺	17,2 blanc				5,4	12,6 blanc		23,8 blanc					32,0		8,8	10,8 blanc		
Ag ⁺	7,7 brun	9,7 blanc	12,3 jaunâtre	16,2 jaune	7,5	15,9 blanc	12,0 blanc	49,2 noir	13,8 blanc	4,8 blanc	3,0 blanc		15,8 jaune	12 rouge	11 blanc	11 blanc	2,7 blanc	
Cd ²⁺	14 gris				7,1	8,0		26,1 jaune							7,8	13,6 blanc		22
Hg ₂ ²⁺	23,5 noir	17,9 blanc	22,2 jaunâtre	28,3 jaune	17,9 blanc	39 gris	19,5 gris	37 noir		6,2 jaune		12,4		8,7 rouge	13	16 jaune	9,4	
Hg ²⁺	25,3 orangé			28,3 rouge	18,7 blanc	35,1 blanc		52 noir										
Pb ²⁺	15,3 blanc	4,6 blanc	4,4 brun	8,2 jaune	12,5 blanc		4,7	26,6 noir		7,8 blanc		9,9	42	13,4 jaune	10,5 blanc	13,5 blanc		22
Al ³⁺	32 blanc												18 blanc		32,0			



2. POTENTIELS STANDARD D'OXYDORÉDUCTION À 25 °C

oxydant	réducteur	E° (V)
F ₂ (g)	F ⁻	2,87
O ₃ (g)	O ₂ (g)	2,08
S ₂ O ₈ ²⁻	SO ₄ ²⁻	2,01
H ₂ O ₂	H ₂ O	1,77
Ce ⁴⁺	Ce ³⁺	1,71
MnO ₄ ⁻	MnO ₂	1,69
BrO ₃ ⁻	Br ₂ (ℓ)	1,52
MnO ₄ ⁻	Mn ²⁺	1,51
Cl ₂ (g)	Cl ⁻	1,36
Cr ₂ O ₇ ²⁻	Cr ³⁺	1,33
MnO ₂	Mn ²⁺	1,23
O ₂ (g)	H ₂ O	1,23
IO ₃ ⁻	I ₂ (aq)	1,19
Br ₂ (ℓ)	Br ⁻	1,09
NO ₃ ⁻	NO (g)	0,96
Hg ²⁺	Hg ₂ ²⁺	0,91
Hg ²⁺	Hg (ℓ)	0,85
Ag ⁺	Ag	0,80
Hg ₂ ²⁺	Hg (ℓ)	0,79
Fe ³⁺	Fe ²⁺	0,77
O ₂ (g)	H ₂ O ₂	0,68
I ₂ (aq)	I ⁻	0,62
Cu ²⁺	Cu	0,34
SO ₄ ²⁻	SO ₂ (g)	0,17
Sn ⁴⁺	Sn ²⁺	0,15
S	H ₂ S	0,14
S ₄ O ₆ ²⁻	S ₂ O ₃ ²⁻	0,09
CH ₃ COOH	C ₂ H ₅ OH	0,05
H ⁺	H ₂ (g)	0,00
Pb ²⁺	Pb	- 0,13
Sn ²⁺	Sn	- 0,14
Ni ²⁺	Ni	- 0,26
Cd ²⁺	Cd	- 0,40
Fe ²⁺	Fe	- 0,44
CO ₂ (g)	H ₂ C ₂ O ₄	- 0,49
Zn ²⁺	Zn	- 0,76
Al ³⁺	Al	- 1,68
H ₂ (g)	H ⁻	- 2,26
Mg ²⁺	Mg	- 2,36
Na ⁺	Na	- 2,71
Li ⁺	Li	- 3,04

Pour la réaction d'oxydoréduction d'équation :

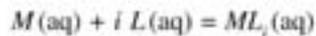


la constante d'équilibre K vaut à 25 °C :

$$K = 10^{\frac{n_1 n_2 (E_2^\circ - E_1^\circ)}{0,059}}$$

3. CONSTANTES DE FORMATION DE COMPLEXES À 25 °C

- Les constantes β_i données sont les constantes globales de formation : $\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}$ correspondant aux réactions d'équations :



- Les constantes successives K_{f_i} correspondant aux réactions d'équations :



S'en déduisent :

$$K_{f_i} = \frac{\beta_i}{\beta_{i-1}}, \text{ soit } \log K_{f_i} = \log \beta_i - \log \beta_{i-1}$$

ligand	ion central	log β_i					
		$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$	$i = 5$	$i = 6$
NH ₃	Ag ⁺	3,3	7,2				
	Co ³⁺	7,2	14,0	19,8	25,3	30,5	34,8
	Cu ²⁺	4,1	7,6	10,5	12,6		
	Hg ²⁺	9,0	18	20			
	Ni ²⁺	2,6	4,8	6,4	7,5	8,1	8,2
	Zn ²⁺	2,2	4,4	6,7	8,7		
CN ⁻	Ag ⁺		20	21			
	Cu ²⁺				27,3		
	Fe ²⁺					16	24
	Fe ³⁺						31
SCN ⁻	Cu ²⁺	1,7	3,6	5,2	6,5		
	Fe ³⁺	3,0	4,3	4,6			
NH ₂ (CH ₂) ₂ NH ₂	Co ²⁺	5,8	10,7	13,9			
	Cu ²⁺	10,6	19,7				
	Fe ²⁺	4,3	7,6	9,6			
	Ni ²⁺	7,5	12,8	16,5			
S ₂ O ₃ ²⁻	Ag ⁺	8,8	13,5				
	Fe ³⁺	2,1	5,0	6,3	6,8		
	Hg ²⁺		29,8	32,3	33,6		
C ₂ O ₄ ²⁻	Cd ²⁺	2,8	4,6				
	Fe ³⁺	9,4	14,2	20,2			
	Mn ²⁺	3,8	5,3				
orthophénanthroline	Fe ²⁺	5,1		21,2			
	Fe ³⁺			14,0			
E.D.T.A. (Y ⁴⁻)	Ba ²⁺	7,8					
	Cu ²⁺	10,7					
	Mg ²⁺	8,7					
	Fe ²⁺	14,3					
	Fe ³⁺	25,1					
	Zn ²⁺	16,3					
SO ₄ ²⁻	Fe ²⁺	2,3					
	Fe ³⁺	4,2	7,4				
	Ce ⁴⁺	3,3					
F ⁻	Ce ³⁺	4,1					
	Fe ³⁺	5,5	9,7	13,7	16,1		
	Al ³⁺	7,1	12,0	15,8	18,5	20,2	20,7
I ⁻	Hg ²⁺	12,9	23,8	27,6	29,8		

4. MATÉRIEL POUR LES SYNTHÈSES



ballon rodé
monocol



ballon rodé
bicol



ampoule
à décantation



réfrigérant droit



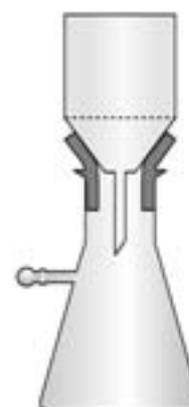
réfrigérant à boules



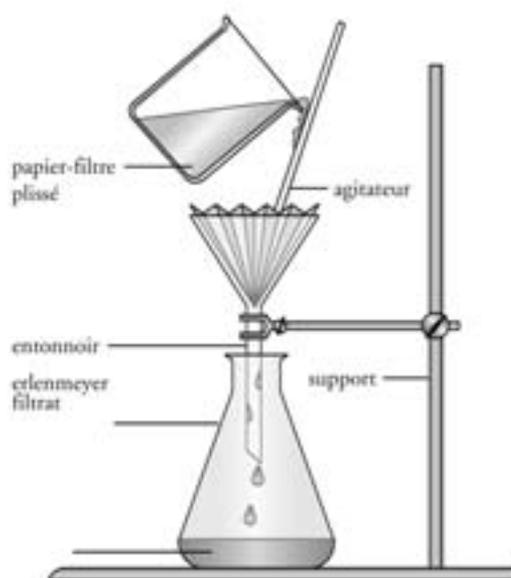
colonne à distiller :
colonne de Vigreux



séparateur de Dean et Stark



filtration sous vide :
filtre Büchner sur fiole à vide



filtration simple



ampoule de coulée



tête de colonne
à distiller

5. RISQUES COMPARÉS DES SOLVANTS LES PLUS COURANTS

Pictogramme porté par les emballages (1)	Solvant	Toxicité			Constantes physiques			Solvant de remplacement
		aiguë	à long terme		t_{eb} (°C) sous 1,0 bar	d/eau	solubilité dans l'eau	
		inhalation absorption contact	gravité	potentialité cancérogène (2)				
HYDROCARBURES								
F ; X _n	hexane	+	+++		69	0,66	ins.	cyclohexane ; heptane
F	heptane	+	+		98	0,68	ins.	
F	cyclohexane	+	+		81	0,78	ins.	toluène ; cyclohexane
F ; T	benzène	++	++++	***	80	0,88	ins.	
F ; X _n	toluène	+++	++	**	111	0,87	ins.	
DÉRIVÉS HALOGÉNÉS								
X _n	dichlorométhane	++	+	**	40	1,34	ins.	} Éviter d'utiliser des solvants chlorés au lycée (3)
X _n	trichlorométhane	+++	++++	**	61	1,49	ins.	
T	tétrachlorométhane	+++	++++	**	77	1,59	ins.	
X _n	1,1,1-trichloroéthane	+++	+		74	1,35	ins.	
X _n	trichloroéthylène	+++	+++	**	87	1,46	ins.	
X _i	CFC-F113 (CC(F ₂ - CFCI ₂))	+			48	1,56	ins.	
DÉRIVÉS OXYGÉNÉS								
F ; T	méthanol	+++	+++		64	0,79	très sol.	éthanol
F	éthanol	+	+		78	0,70	très sol.	
F	acétone	+	+		56	0,79	très sol.	
F*	éthoxyéthane (éther)	++	+		34	0,71	peu sol.	

(1) F : inflammable ; F* : très inflammable ; X_n : nocif ; X_i : irritant ; T : toxique. (Voir ces pictogrammes dans le livre élève.)

(2) *** : cancérogène chez l'homme ; ** : probablement cancérogène chez l'homme.

(3) Deux raisons justifient cette recommandation : la première est bien sûr la toxicité de ces solvants, la seconde est d'ordre économique. En effet, dans le cadre de la récupération des déchets de laboratoire, le retraitement des matières organiques chlorées est très cher et tout mélange contenant des traces de substances chlorées est considéré comme étant entièrement constitué de solvants chlorés.

6. PRÉCISION D'UN RÉSULTAT ; CHIFFRES SIGNIFICATIFS

L'importance des chiffres significatifs dans l'expression des résultats échappe parfois aux élèves. Cette annexe rappelle les règles habituellement utilisées.

Les applications numériques que nous sommes conduits à faire en Chimie ou en Physique font intervenir des données qui résultent le plus souvent de mesures. Ces mesures étant entachées d'erreurs, la valeur calculée est donc une valeur approchée.

Avec combien de chiffres, appelés chiffres significatifs, convient-il d'exprimer un résultat ?

1. PRÉCISION D'UNE MESURE

Une grandeur physique ne peut être mesurée exactement ; le résultat dépend de l'appareil de mesure. Toute mesure comporte donc une **incertitude**.

Par convention, l'incertitude absolue ΔL sur la mesure de L est égale à une demi-unité du dernier rang affiché.

Ainsi, si $L = 21$ mm, $\Delta L = 0,5$ mm, alors que si $L = 18,4$ mm, $\Delta L = 0,05$ mm.

- La précision d'une mesure est définie par son incertitude relative $\frac{\Delta L}{L}$. Une mesure est d'autant plus précise que l'incertitude relative est faible.
- Plus une mesure est précise, plus son résultat comporte de chiffres significatifs.

2. NOMBRE DE CHIFFRES SIGNIFICATIFS

Dans un nombre, les chiffres significatifs autres que zéro sont toujours significatifs. Les zéros sont significatifs lorsqu'ils se trouvent entre d'autres chiffres ou à leur droite ; ils ne le sont pas lorsqu'ils se trouvent à leur gauche.

Exemples

356,0 : les quatre chiffres sont significatifs, l'imprécision porte sur le dernier, le 0.

0,00306 : seuls les trois derniers chiffres sont significatifs et l'imprécision porte sur le dernier, le 6. Ce dernier nombre peut aussi s'écrire tout aussi précisément $3,06 \cdot 10^{-3}$.

3. CHIFFRES SIGNIFICATIFS ET OPÉRATION

Lors d'un calcul, les données sont parfois fournies avec des nombres de chiffres significatifs différents.

Le résultat d'un calcul ne doit pas être exprimé avec une précision supérieure à celle de la donnée la moins précise.

Après une *addition* ou une *soustraction*, le résultat ne doit pas avoir plus de *décimales* que le nombre qui en comporte le moins.

Exemple

Calculer la masse molaire du thiosulfate de sodium pentahydraté $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ avec, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

$$M_{\text{Na}} = 23,0, \quad M_{\text{S}} = 32,05, \quad M_{\text{O}} = 16,0 \quad \text{et} \quad M_{\text{H}} = 1,008.$$

$$\begin{aligned} M &= 2 M_{\text{Na}} + 2 M_{\text{S}} + 8 M_{\text{O}} + 10 M_{\text{H}} \\ &= 2 \times 23,0 + 2 \times 32,05 + 8 \times 16,0 + 10 \times 1,008 \\ &= 248,18 \end{aligned}$$

soit $M = 248,2 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$,

car M_{Na} et M_{O} n'ont qu'une seule décimale.

Après une *multiplication* ou une *division*, le résultat ne doit pas avoir plus de *chiffres significatifs* que la valeur la moins précise.

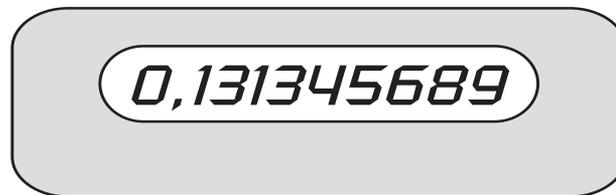
Exemple

On prépare $V = 100,0$ mL de solution en dissolvant $m = 8,15$ g de thiosulfate de sodium pentahydraté ; quelle est la concentration molaire C de la solution obtenue ?

$$\begin{aligned} C &= \frac{n}{V} = \frac{m}{M \times V} \\ &= \frac{8,15}{248,2 \times 250,0 \times 10^{-3}} \end{aligned}$$

L'opération effectuée avec une calculatrice donne (*doc. 1*) : $C = 0,131346$.

Soit $C = 0,131 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, m n'ayant que trois chiffres significatifs.



■ **Doc. 1** Combien de chiffres conserver ?

Remarques

• Un nombre entier naturel est considéré comme possédant un nombre illimité de chiffres significatifs ; il en est de même de son inverse.

• Lorsqu'un calcul nécessite une suite d'opérations, celles-ci sont faites en utilisant les données avec tous leurs chiffres significatifs ; l'expression finale du résultat se fait alors en respectant les règles ci-dessus.

Achévé d'imprimer en France par Tirage
Dépôt légal : 07/2007 – Collection n° 53 – Édition n° 01
13/5449/7