

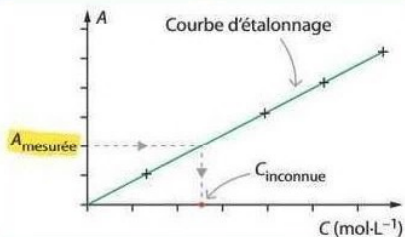
Les dosages par étalonnage

Dosage spectrophotométrique

Loi de Beer-Lambert

$$A = k \times C$$

k en $L \cdot mol^{-1}$
 C en $mol \cdot L^{-1}$

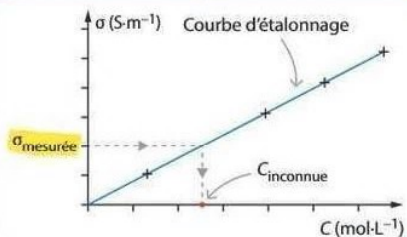


Dosage conductimétrique

Loi de Kohlrausch

$$\sigma = k \times C$$

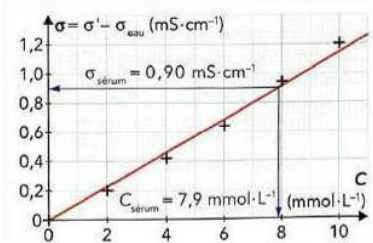
k en $S \cdot L \cdot m^{-1} \cdot mol^{-1}$
 σ en $S \cdot m^{-1}$
 C en $mol \cdot L^{-1}$



Conductivité σ : $G = \sigma \frac{S}{l}$; G en S ; S en m^2 ; l en m
 σ en $S \cdot m^{-1}$ (siemens)

$$\sigma = \sum \lambda_i [X_i]$$
 ; $[X_i]$ en $mol \cdot m^{-3}$; λ_i en $S \cdot m^2 \cdot mol^{-1}$

Conductance : $G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U_{AB}}$; R en Ω , I en A ; U_{AB} en V



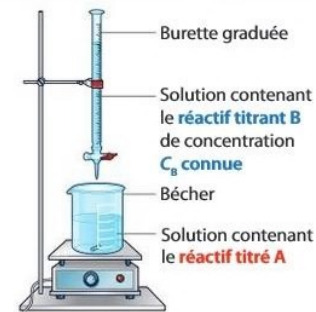
Les titrages

Dosage par titrage

Titration de A par B
 $aA + bB \rightarrow cC + dD$

Relation à l'équivalence :

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



$$n = \frac{m}{M} \quad n = cV \quad n = \frac{V}{V_m}$$

$$C_m = M \cdot c \quad C_m = \frac{m}{V}$$

Solution **titrante** préparée par dilution d'une solution commerciale :

- de densité d connue :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{eau}}$$

Sans unité Même unité

- de titre massique P_m en %

$$P_m = \frac{m}{m_{tot}}$$

Même unité

Suivi par pH-métrie

Si réaction acide-base

- pH-mètre
- sonde de pH-métrie

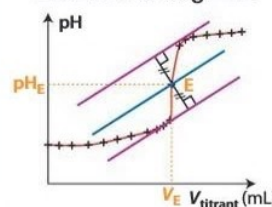
Suivi par conductimétrie

Si variation de quantités d'espèces ioniques

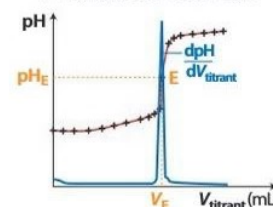
- conductimètre
- cellule de conductimétrie

Repérage de l'équivalence

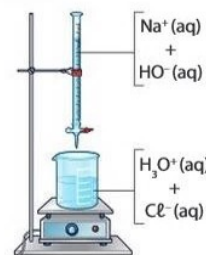
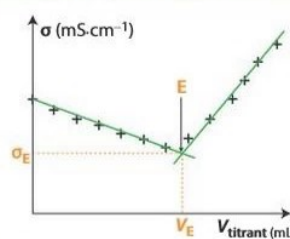
Méthode des tangentes



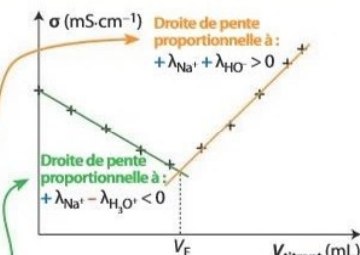
Méthode de la dérivée



Repérage de l'équivalence



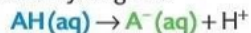
Ions	Évolution des quantités	
	$V < V_E$	$V > V_E$
Na^+	↗	↗
HO^-	0	↗
H_3O^+	↘	0
Cl^-	=	=



Les acides et les bases

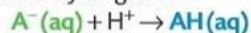
Acide

Un **acide AH** cède au moins un ion hydrogène :



Base

Une **base A⁻** capte au moins un ion hydrogène :



Espèce amphotère

acide d'un couple et base d'un autre

Couple acide/base

Demi-équation du couple **AH(aq) / A⁻(aq)** :



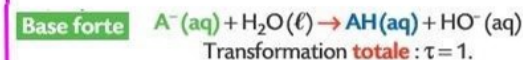
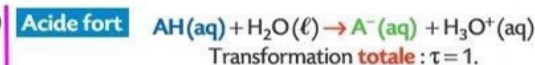
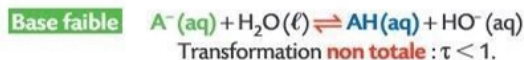
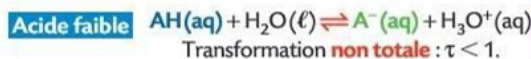
Couples à connaître

- Acide carboxylique / Ion carboxylate
 $\text{RCO}_2\text{H(aq)} / \text{RCO}_2^{\text{-}}(\text{aq})$
- Ion ammonium / Amine
 $\text{RNH}_3^+(\text{aq}) / \text{RNH}_2(\text{aq})$
- Acide carbonique / Ion hydrogénocarbonate
 $\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O(aq)} / \text{HCO}_3^{\text{-}}(\text{aq})$
- Ion hydrogénocarbonate / Ion carbonate
 $\text{HCO}_3^{\text{-}}(\text{aq}) / \text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$

réaction d'un acide ou d'une base avec l'eau



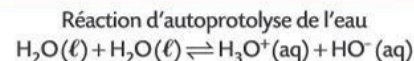
Couple AH / A⁻



• Acide chlorhydrique : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^{\text{-}}(\text{aq})$ à connaître

• Hydroxyde de sodium : $\text{Na}^+(\text{aq}) + \text{HO}^{\text{-}}(\text{aq})$ à connaître

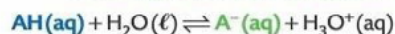
Produit ionique de l'eau K_e



$K_e = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}} \times [\text{HO}^{\text{-}}]_{\text{éq}}$ À 25 °C, $K_e = 10^{-14,0}$
 $\text{p}K_e = -\log K_e$ À 25 °C, $\text{p}K_e = 14,0$.

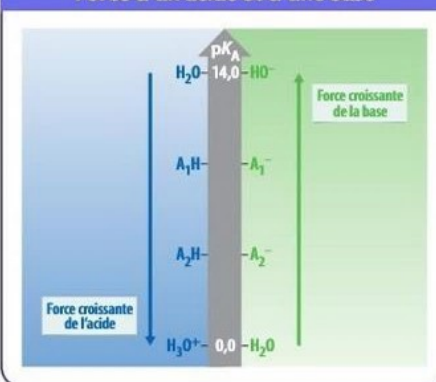
La constante d'acidité d'un couple acide-base K_A

$K_A = Q_{r,\text{éq}}$



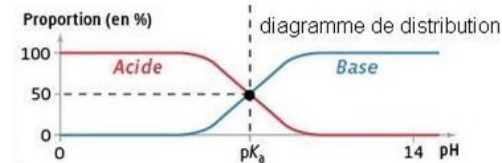
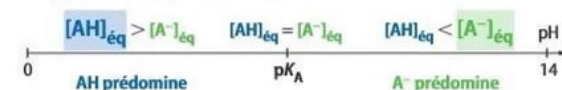
$K_A = \frac{[\text{A}^{\text{-}}]_{\text{éq}} \times [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{éq}}}{[\text{AH}]_{\text{éq}}}$ et $\text{p}K_A = -\log K_A \Leftrightarrow K_A = 10^{-\text{p}K_A}$
 $K(T) = K_A$

Force d'un acide et d'une base



• **Diagramme de distribution** : % des espèces en fonction du pH

• **Diagramme de prédominance** :



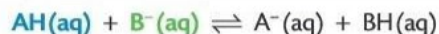
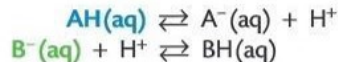
Indicateur coloré acido-basique

couple où l'acide et la base sont de couleur différente. pour un titrage, il faut : $\text{p}H_e$ dans la zone de virage.

Solution tampon son pH varie peu par dilution ou par faible ajout d'acide ou de base

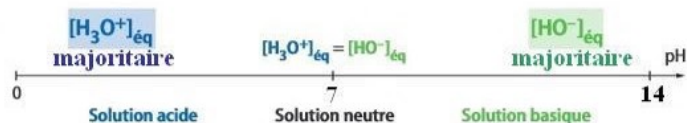
La réaction acide-base

Réaction entre l'acide d'un couple **AH(aq) / A⁻(aq)** et la base d'un autre couple **BH(aq) / B⁻(aq)**.



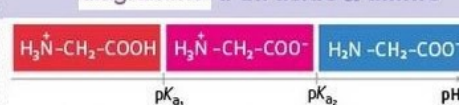
Le pH d'une solution

$\text{pH} = -\log\left(\frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{c^{\circ}}\right)$ $[\text{H}_3\text{O}^+]$ en $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ $c^{\circ} = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (concentration standard)
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = c^{\circ} \times 10^{-\text{pH}}$



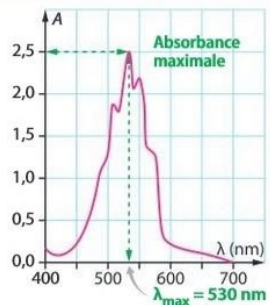
Pour mesurer le pH, pH-mètre étalonné.

diagramme d'un acide α -aminé



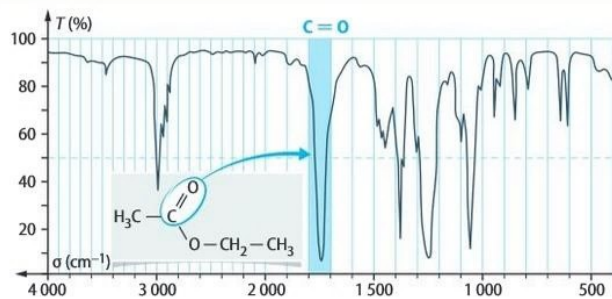
La spectroscopie

spectre UV-visible



peut permettre l'identification d'une espèce chimique.

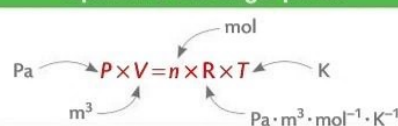
spectre infrarouge



permet d'en identifier les groupes caractéristiques.

La détermination d'une quantité de gaz

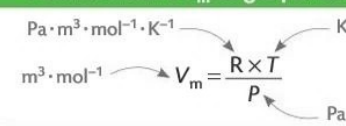
Équation d'état du gaz parfait



$$n = \frac{P \times V}{R \times T}$$

$$n = \frac{V}{V_m}$$

Volume molaire V_m du gaz parfait



Les facteurs cinétiques

Température du système ↑
 Concentration des réactifs ↑
 rapidité d'une réaction chimique. ↑
 chocs efficaces
 énergie suffisante
 orientation favorable.

Catalyseur

Homogène
 Hétérogène
 Enzymatique

- Accélère une réaction chimique sans être consommé par celle-ci.
- Sa formule n'apparaît pas dans l'équation de la réaction.

La vitesse d'évolution d'un système

Vitesse volumique d'apparition d'un produit P

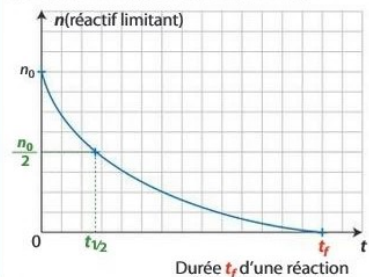
$$v_{\text{app}}(P)_t = \frac{d[P]}{dt}$$

Vitesse volumique de disparition d'un réactif R

$$v_{\text{disp}}(R)_t = -\frac{d[R]}{dt}$$

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$

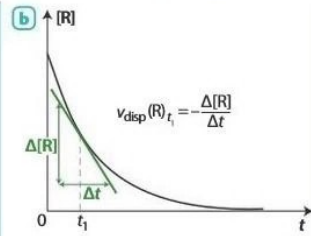
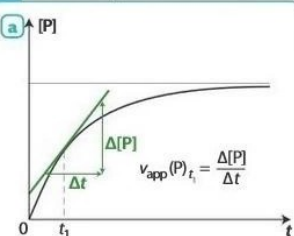
Durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant soit consommé.



Suivi

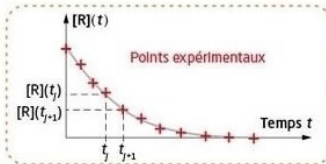
- Par mesure d'absorbance, conductivité, pression, volume, etc
- Par titrages successifs de l'une des espèces.

Vitesse et coefficient directeur de la tangente à la courbe



$v = \text{coeff. dir.}$

Vitesse et coefficient directeur



$$v_{c,R}(t) \approx -\frac{[R](t_{j+1}) - [R](t_j)}{t_{j+1} - t_j}$$

La loi de vitesse d'ordre 1

Lorsque le réactif B est en large excès, la réaction d'équation $aA + bB \rightarrow cC + dD$ est d'ordre 1 par rapport à A si :

Temps de demi-réaction $t_{1/2}$ indépendant de la concentration initiale $[A]_0$

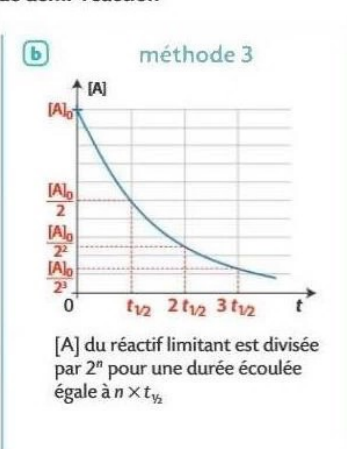
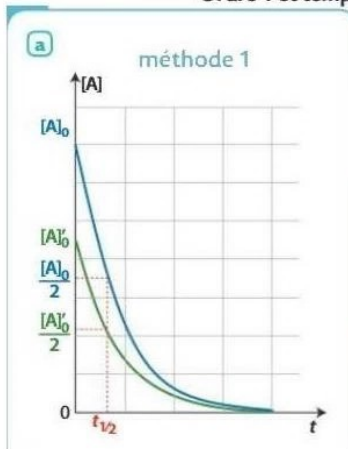
Vitesses volumiques proportionnelles à $[A]_t$
 $v_{\text{disp}}(A)_t = k_1 \times [A]_t$ et $v_{\text{app}}(C)_t = k_2 \times [A]_t$

Loi exponentielle : $[A]_t = [A]_0 \times \exp(-k \times t)$

Lorsque B est en large excès, réaction : $aA + bB \rightarrow cC + dD$.
 la réaction est d'ordre 1 par rapport au réactif A :

- méthode 1 : $t_{1/2}$ est indépendant de la concentration initiale $[A]_0$ de l'espèce A
- méthode 2 : les v_{disp} ou v_{app} sont proportionnelles à $[A]_t$ au cours du temps
- méthode 3 : $[A]_t$ obéit à une loi exponentielle au cours du temps $[A]_t = [A]_0 \times \exp(-k \times t)$

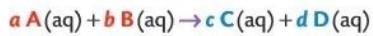
Ordre 1 et temps de demi-réaction



Taux d'avancement sans unité $\tau = \frac{x_f}{x_{max}}$ mol

Transformation totale

$x_f \approx x_{max}$ ou $\tau = 1$



Transformation non totale

$x_f < x_{max}$ ou $0 < \tau < 1$

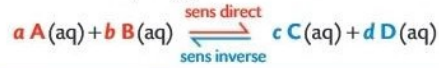


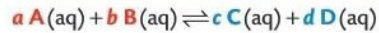
Tableau d'avancement

Equation de réaction		bB	+ cC	\rightleftharpoons	dD	+ eE
initial	0	n_B	n_C		n_D	n_E
final	x_f	$n_B - bx_f$	$n_C - cx_f$		$n_D + dx_f$	$n_E + ex_f$
final	x_{max}	$n_B - bx_{max}$	$n_C - cx_{max}$		$n_D + dx_{max}$	$n_E + ex_{max}$

- Symbole \rightleftharpoons traduisant une transformation dans les deux sens.
- La réaction est caractérisée par une constante d'équilibre $K(T)$ à la température T .

L'évolution spontanée d'un système

Système chimique



- Quotient de réaction Q_r (sans unité) :

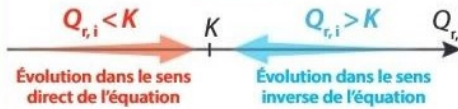
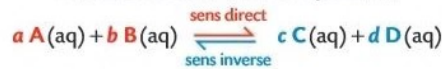
$$Q_r = \frac{\left(\frac{[C]}{c^0}\right)^c \times \left(\frac{[D]}{c^0}\right)^d}{\left(\frac{[A]}{c^0}\right)^a \times \left(\frac{[B]}{c^0}\right)^b}$$

- Constante d'équilibre K (sans unité) : $K = Q_{r,eq}$

Hors état d'équilibre

$Q_r \neq K$

Évolution vers un état d'équilibre :

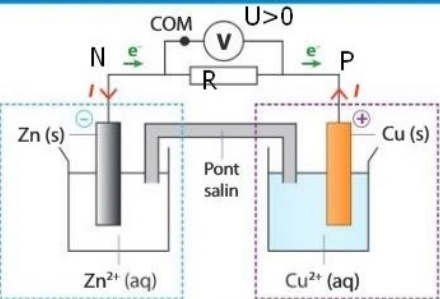


État d'équilibre $Q_{r,eq} = K$

- si A est le solvant ou un solide pur : $[A] = 1$

Le transfert spontané d'électrons

Fonctionnement d'une pile

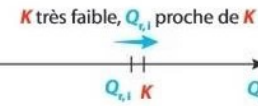


Borne \oplus : gain d'électrons, donc réduction. cathode
Borne \ominus : perte d'électrons, donc oxydation. anode

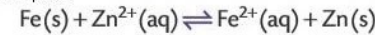
Capacité électrique $Q_{max} = n_{e,max} \times N_A \times e$

La transformation forcée

Transformation limitée

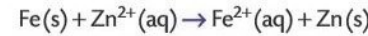
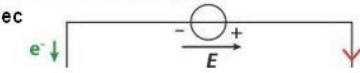


exemple :



Transformation forcée

avec



Transformation forcée

- Évolution forcée dans le sens contraire de celui de l'évolution spontanée

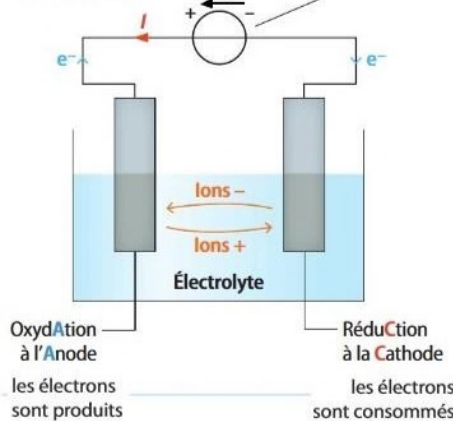


Évolution forcée
 Q_r s'éloigne de la constante d'équilibre K

l'électrolyseur

- Transformations forcées par le passage du courant

Générateur électrique de courant continu
→ Impose le sens de déplacement des électrons e^-



Courant circulant dans l'électrolyseur

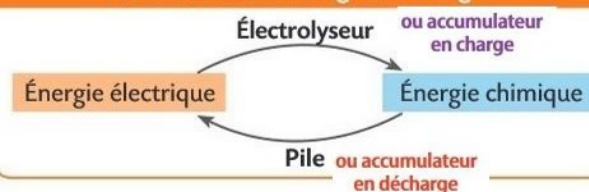
I en A Intensité du courant $I = \frac{Q}{\Delta t}$ Q en C Quantité d'électricité Δt en s Durée

Quantité d'électricité mise en jeu

Q en C $Q = n_{e^-} \times F$ n_{e^-} en mol Constante de Faraday $F = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

$Q = z x_f F$ Nombre d'électrons échangés

Conversion et stockage de l'énergie



Organisme chlorophyllien
→ Photosynthèse

Énergie solaire

Le niveau d'intensité sonore

Calcul de I à partir de L

Niveau d'intensité sonore L en dB $\rightarrow L = 10 \log \left(\frac{I}{I_0} \right)$

Intensité sonore I en $W \cdot m^{-2}$: $I = \frac{\text{Puissance}}{\text{Surface}}$

Intensité sonore de référence I_0 en $W \cdot m^{-2}$ $\rightarrow \log x$ réciproque de 10^x

Atténuation A en décibel (dB)

Atténuation géométrique liée à la distance parcourue par l'onde sonore $A = L_{\text{proche}} - L_{\text{éloigné}}$

Atténuation par absorption liée à la paroi traversée par l'onde sonore $A = L_{\text{incident}} - L_{\text{transmis}}$

$A > 0$

L'effet Doppler

fréquence f_E d'une onde émise \rightarrow **Décalage Doppler** SI \rightarrow **Rapprochement de E et R** OU **Éloignement de E et R**

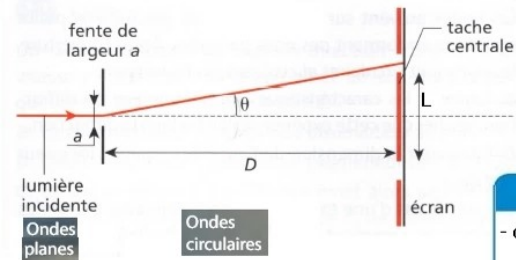
fréquence f_R de l'onde reçue $\rightarrow \Delta f = f_R - f_E$

$\lambda_R < \lambda_E ; T_R < T_E$ $\rightarrow f_R > f_E$ donc $\Delta f > 0$

$\lambda_R > \lambda_E ; T_R > T_E$ $\rightarrow f_R < f_E$ donc $\Delta f < 0$

- comparaison de périodes ou de longueurs d'onde.
- détermination de vitesses et de sens de déplacement

La diffraction : changement de direction de propagation de tout type d'onde lors de la traversée d'un obstacle



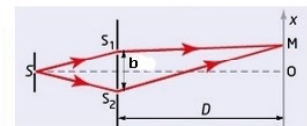
Conditions d'observation

- Dimensions maximales de l'obstacle :
- environ λ pour les ondes mécaniques ;
 - entre 10 et 100 λ pour les ondes lumineuses.

Angle de diffraction θ

- cas d'une fente de largeur a : $\theta(\text{rad}) = \frac{\lambda(m)}{a(m)}$
- cas d'un trou de diamètre d : $\theta(\text{rad}) = 1,22 \times \frac{\lambda(m)}{d(m)}$

Les interférences : superposition d'ondes de même type en un point.



différence de chemin optique $\delta = S_2M - S_1M$

Interférences constructives au point M :

- 2 ondes en phase en M
- Amplitude résultante maximale.
- $\delta = k \times \lambda$ avec $k \in \mathbb{Z}$

Interférences destructives au point M :

- 2 ondes en opposition de phase en M
- Amplitude résultante nulle.
- $\delta = \left(k + \frac{1}{2}\right) \times \lambda$ avec $k \in \mathbb{Z}$

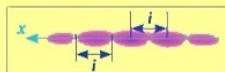
pour des ondes lumineuses :

constructives \Rightarrow franges brillantes

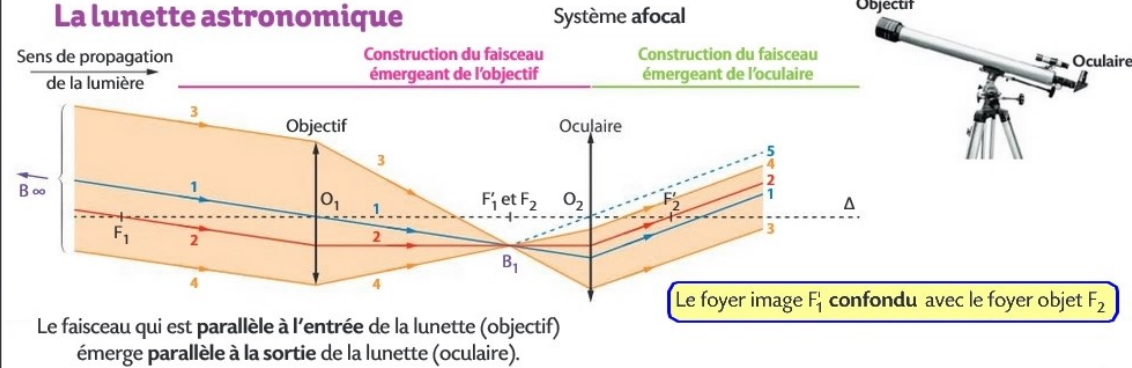
destructives \Rightarrow franges sombres

Interfrange = distance séparant les centres

$i = x_{k+1} - x_k$



La lunette astronomique



grossissement d'une lunette afocale

Grossissement G :

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

Avec θ et θ' petits :

$$\theta = \tan \theta = \frac{F_1 B_1}{O_1 F_1}$$

$$\theta' = \tan \theta' = \frac{F_1 B_1}{O_2 F_2}$$

$$O_1 F_1 = f_1 \text{ et } O_2 F_2 = O_2 F_2 = f_2$$

$$\text{Conclusion : } G = \frac{f_1}{f_2}$$

Une lunette astronomique commerciale est caractérisée par

- le diamètre de son objectif, en mm
- la distance focale de son objectif, en mm

L'effet photoélectrique

Modèle particulaire de la lumière

explique l'effet photoélectrique

lumière = flux de photons

Le photon

- Particule de **masse nulle** qui se propage à la **célérité de la lumière** : $c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

- Énergie d'un photon associé à une **radiation de fréquence ν** :

$$\mathcal{E}_{\text{photon}} = h \times \nu = \frac{h \times c}{\lambda}$$

\mathcal{E} en J, h en $\text{J} \cdot \text{s}$, c en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, ν en Hz ou s^{-1} , λ en m

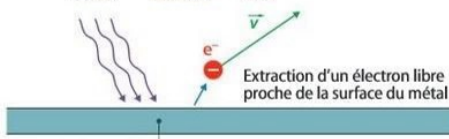


L'effet photoélectrique

- Éjection d'électrons d'un métal sous l'effet des photons d'énergie suffisamment grande.

- Bilan énergétique**

$$\mathcal{E}_{\text{photon}} = W_{\text{extraction}} + \mathcal{E}_{c \text{ max}}$$



Extraction d'un électron libre proche de la surface du métal

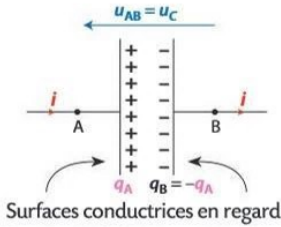
$$h \times \nu_{\text{photon}} = W_{\text{extraction}} + \frac{1}{2} m_e \times v_{\text{max}}^2$$

$W_{\text{extraction}}$ en J, h en $\text{J} \cdot \text{s}$, ν_{photon} en Hz ou s^{-1} , m_e en kg, v_{max} en $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$

circuit électrique

l'intensité du courant i en A $\rightarrow i = \frac{dq}{dt}$ $\left\{ \begin{array}{l} q \text{ en C} \\ t \text{ en s} \end{array} \right.$

Le condensateur



q_A en C $\rightarrow q_A = C \times u_C$ u_C en V

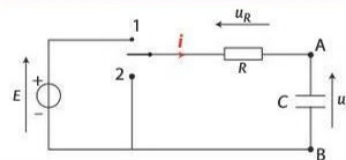
Capacité C en F

$$i = C \times \frac{du_C}{dt}$$

$$i = \frac{dq_A}{dt}$$

Le modèle du circuit RC série

Circuit d'étude



Établissement de l'équation différentielle vérifiée par u_C

- loi des mailles
- loi d'Ohm
- $q_A = C \times u_C$
- équation diffi $y' = a \times y + b$




Résolution de l'équation différentielle

- forme des solutions de l'équa diff $u_C = f(t)$
- conditions initiales pour trouver la constante d'intégration

L'absorption ou l'émission de photons

interaction photon-matière.

cellule photoélectrique = tout dispositif dont une des propriétés électriques est modifiée à l'absorption de photons.

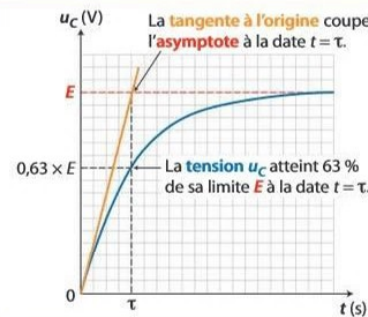
	Photorésistance, photodiode, capteur d'appareil photographique	Cellule photovoltaïque	Spectroscopie
Absorption de photons	pour détecter la lumière 	pour convertir l'énergie lumineuse en énergie électrique Rendement : $\eta = \frac{\mathcal{P}_{\text{élec}}}{\mathcal{P}_{\text{lum}}} = \frac{\mathcal{E}_{\text{élec}}}{\mathcal{E}_{\text{lum}}}$ 	pour réaliser des analyses chimiques spectrophotom., spectrom. IR, spectrom. UV-visible 

DEL (diode électroluminescente)

Émission de photons lorsque la DEL est parcourue par un courant électrique, sans être portée à haute température.

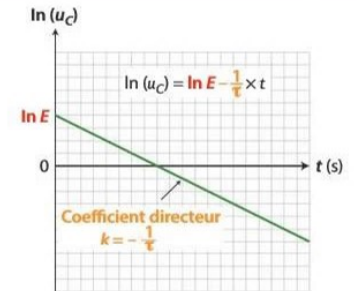


Tangente à $t = 0$ s ou tension à $t = \tau$



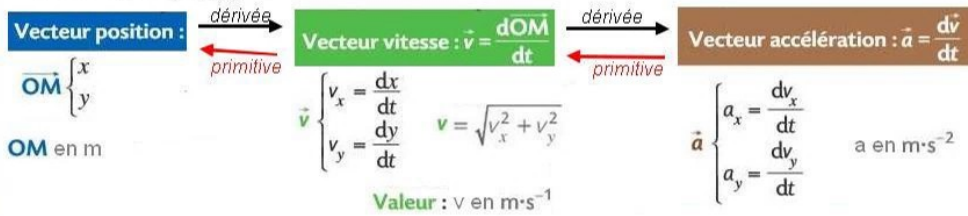
Détermination du temps caractéristique $\tau = R \times C$

Linéarisation de la courbe

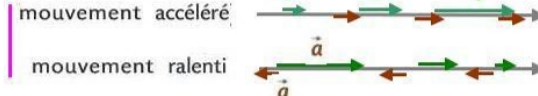
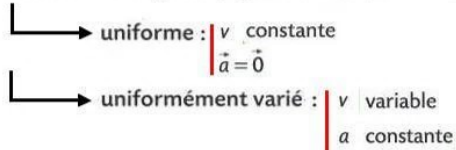


Les vecteurs position, vitesse et accélération

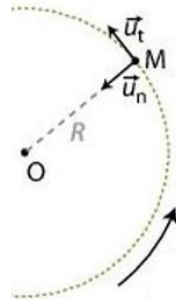
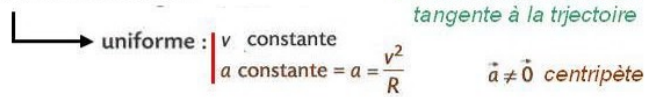
Dans un repère $(O; \vec{i}, \vec{j})$



Mouvement rectiligne : trajectoire = droite



Mouvement circulaire



expression générale de \vec{a} dans le repère de Frenet : $\vec{a} = \frac{v^2}{r} \vec{u}_n + \frac{dv}{dt} \vec{u}_t$

La deuxième loi de Newton

$$\Sigma \vec{F} = m \vec{a}$$

dans les référentiels galiléens où s'applique le principe d'inertie.

principe d'inertie : $\Sigma \vec{F} = \vec{0} \Leftrightarrow \vec{v} = \text{cte}$
ou 1ère loi de Newton G centre de masse

Des champs uniformes

champ vectoriel uniforme : en tout point

- même direction ;
- même sens ;
- même valeur.

Champ de pesanteur

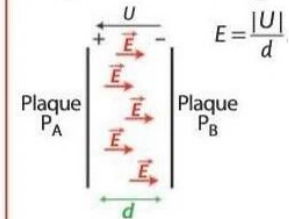
Sur Terre, \vec{g}



pois $\vec{P} = m\vec{g}$

Champ électrique

entre les plaques d'un condensateur plan chargé



force électrique $\vec{F}_e = q\vec{E}$

Forces

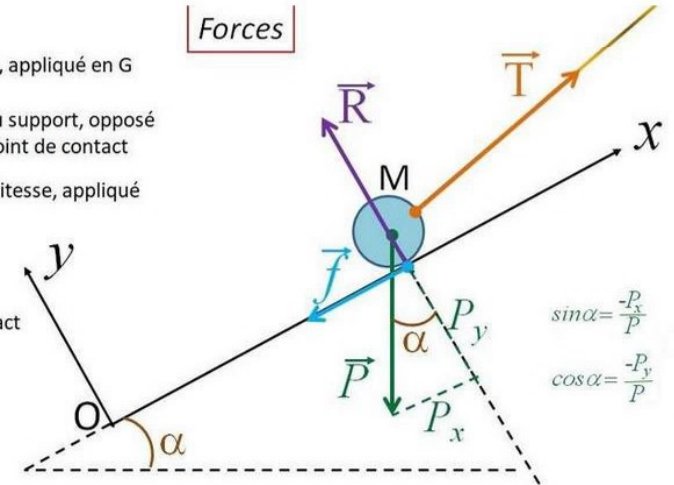
\vec{P} : poids : vertical vers le bas, appliqué en G

\vec{R} : réaction du support : \perp au support, opposé au support, appliqué au point de contact

\vec{f} : frottement : opposé à la vitesse, appliqué au point de contact

\vec{T} : traction (=tension), suivant le fil ou la bras, appliqué au point de contact

$$\vec{P} \begin{cases} P_x = -P \sin \alpha \\ P_y = -P \cos \alpha \end{cases} \quad P = mg$$



$$\sin \alpha = \frac{-P_x}{P} \quad \cos \alpha = \frac{-P_y}{P}$$

\vec{F}_e : force électrique, colinéaire à E, appliquée à q, $F_e = qE$

$\vec{F}_{e1/2}$: force de Coulomb, // direc° $q_1 - q_2$, $\vec{F}_{e1/2} = k \frac{q_1 q_2}{r^2} \vec{u}_{12}$

$\vec{F}_{g1/2}$: force de gravitation, // direc° $m_1 - m_2$, $\vec{F}_{g1/2} = G \frac{m_1 m_2}{r^2} \vec{u}_{12}$ attractive

Autres :

*Poussée d'Archimède

*Force de rappel d'un ressort

1 Le mouvement des satellites et des planètes

force de gravitation
 $\vec{F}_{A/B} = m \vec{G} = G \times \frac{m \times M}{r^2} \vec{u}$
 $G = G \times \frac{M}{r^2}$

deuxième loi de Newton
 $\Sigma \vec{F} = m \vec{a}$
 $\vec{G} = \vec{a}$

le repère de Frenet
 dans
 $\vec{a} = \frac{v^2}{r} \vec{u}_n + \frac{dv}{dt} \vec{u}_t$

Étude du mouvement circulaire du centre de masse d'une planète ou d'un satellite dans un référentiel astrocentrique supposé galiléen

Planète ou satellite
 Rayon r de l'orbite
 Astre attracteur
 $\vec{F}_{A/B}$
 \vec{a}
 \vec{v}
 \vec{u}_t
 \vec{u}_n

période de révolution :
 $T = \frac{2\pi \times r}{v}$

Troisième loi de Kepler dans le cas d'un mouvement circulaire
 $\frac{T^2}{r^3} = \frac{4\pi^2}{G \times M} = \text{constante}$

Définir le référentiel
 $v = \sqrt{\frac{G \cdot M}{r}}$

2 Les lois de Kepler

1. Loi des orbites

Planètes
 Soleil O
 a : demi-grand axe

2. Loi des aires

Soleil O
 si $\Delta t = \Delta t'$ alors $A = A'$
 Satellite

3. Loi des périodes

$\frac{T_A^2}{a_A^3} = \frac{T_B^2}{a_B^3} = \frac{T_C^2}{a_C^3}$

$\frac{T^2}{a^3} = k$

Le tracé de $T^2 = f(a^3)$ est une droite passant par l'origine

Énergies en mécanique A $\xrightarrow{\text{vers}}$ B

$E_c = \frac{1}{2}mv^2$ $E_m = E_c + E_p$ $W_{\vec{f}} = \int_A^B \vec{F} d\vec{r} \xrightarrow{\text{si } \vec{F} \text{ Cte}} W_{\vec{f}} = \vec{F} \cdot \vec{AB} = F \cdot AB \cdot \cos \alpha$

TEC Théorème de l'énergie cinétique : $\Delta E_c = W_{\vec{f}}$

$\Delta E_c = \frac{1}{2}mv_B^2 - \frac{1}{2}mv_A^2$

Si \vec{f} conservative	poids $\vec{P} = m\vec{g}$	Force électrique $\vec{F}_e = q\vec{E}$
E_p	$E_{pp} = mgz$, Oz ascendant	$E_{pe} = qV$
$\Delta E_p = -W_{\vec{f}}$	$W_{\vec{p},AB} = mg(z_A - z_B)$ $\Delta E_{pp} = mg(z_B - z_A) = -W_{\vec{p}}$	$\Delta E_{pe} = qU_{BA}$ $W_{AB}(\vec{F}_e) = qU_{AB}$
conservation de E_m	$\Leftrightarrow \Delta E_m = 0 \Leftrightarrow$ $E_{mA} = E_{mB} \Leftrightarrow$ $E_{cA} + E_{pA} = E_{cB} + E_{pB}$ $\Delta E_c = mg(z_A - z_B)$	
	E_m se conserve en l'absence de forces non conservatives. $\Delta E_c = qU_{AB}$	

TEM Théorème de l'énergie mécanique : $\Delta E_m = \Sigma W_{\vec{f}/\text{non cons.}}$