DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ

calculatrice: autorisée

durée: 4 heures

Sujet

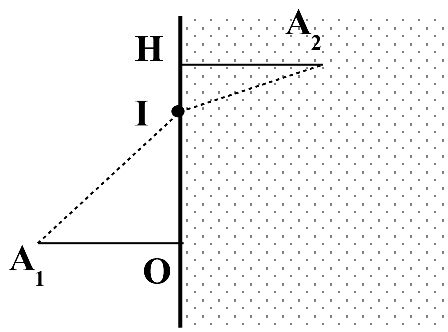
Fibre optique

Le guidage de la lumière est assuré par des fibres optiques: c'est un guide d'onde pour les radiations lumineuses. Une fibre optique est constituée d'un cylindre de verre (ou de plastique) appelé cœur, entouré d'une gaine transparente d'indice de réfraction plus faible. Le diamètre du cœur est de l'ordre de 50 µm et le diamètre extérieur de la gaine est de l'ordre de 100 µm.

I. Loi de Snell-Descartes pour la réfraction

A. Principe de Fermat

On considère un dioptre plan séparant deux milieux transparents homogènes, d'indices de réfraction différents n_1 et n_2 .



Les deux points A_1 et A_2 sont fixés: A_1 situé dans le premier milieu d'indice n_1 est à la distance x_1 du dioptre et A_2 dans le second milieu d'indice n_2 est à la distance x_2 du dioptre. O et H désignent les projetés de A_1 et A_2 sur le dioptre. Le point I sur le dioptre (tel que A_1 , A_2 et I appartiennent au même plan) est repéré par $OI=z$. On pourra poser $OH=h$.

On suppose que le trajet de la lumière pour aller de A_1 à A_2 passe par le point I . Il est donc composé du trajet rectiligne $A_1 I$ dans le milieu 1 et du trajet rectiligne $I A_2$ dans le milieu 2 .

1. Rappeler l'expression de la vitesse v de la lumière dans un milieu d'indice n en fonction de c et n (la célérité de la lumière dans le vide est notée c).

2. Exprimer la durée $t(z)$ du trajet en fonction de $n_{1,} n_{2,} z, h, x_{1,} x_{2,} c$.

3. On cherche la position du point I pour lequel cette durée est minimale.

   - Déterminer la relation vérifiée par z afin que la durée du trajet soit extrémale.
   - Justifier qualitativement que cette durée est un minimum.
   - Montrer que le trajet pour cette valeur de z respecte la loi de Snell-Descartes pour la réfraction.

B. Approche ondulatoire

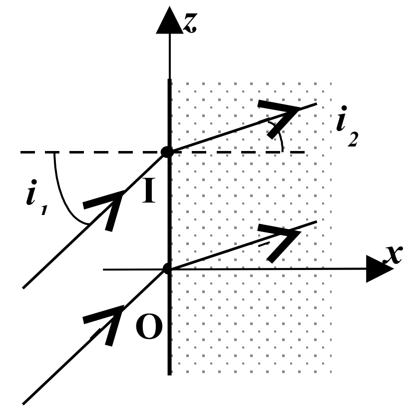
4. Soit un milieu transparent d'indice n . On considère dans ce milieu une onde lumineuse $\underline{\Psi}=\Psi_0 \exp[j(\omega t-\vec{k}\,\vec{r})]$. Rappeler l'expression donnant le module k de $\vec{k}$ en fonction de la longueur d'onde λ dans le milieu.

5. En déduire l'expression de k en fonction de la longueur d'onde λ_0 dans le vide et de l'indice n du milieu.

Une onde dont le vecteur d'onde est $\vec{k}_1$ dans le milieu 1 arrive sur une surface plane séparant deux milieux transparents d'indice n_1 et n_2 . Les rayons sont dans le plan xOz . L' angle d'incidence est noté i_1 . Le vecteur d'onde est noté $\vec{k}_2$ dans le milieu 2 .On prendra l'origine en O appartenant à la surface yOz du dioptre.

L'onde incidente en O est $\underline{\Psi_1}(O,t)=\Psi_{10}\exp[j(\omega t-\varphi_1(O))]$.

L'onde réfractée en O est $\underline{\Psi_2}(O,t)=\Psi_{20}\exp[j(\omega t-\varphi_2(O))]$ (On ne décrit pas, dans cette question, l'onde réfléchie).



On considère un point I quelconque sur la surface du dioptre ($x(I)=0$).

6. Écrire $\underline{\Psi_1}(I,t)$ et $\underline{\Psi_2}(I,t)$ en utilisant notamment $\vec{k}_1$, $\vec{k}_2$, $\vec{r}=\overrightarrow{OI}$.

7. Le déphasage entre l'onde incidente et l'onde réfractée doit être indépendant du point I choisi sur la surface du dioptre. Écrire ce déphasage et en déduire avec précision que $k_{2,z}=k_{1,z}$ ($k_{2,z}$ et $k_{1,z}$ sont les coordonnées des vecteurs d'onde selon z).

8. Écrire la relation entre $k_{2,x}$, $k_{2,z}$, λ_0 , n_2 et en déduire la relation entre $k_{2,x}$, $k_{1,z}$, λ_0 , n_2 .

On suppose maintenant que l'onde lumineuse dans le milieu 2 est progressive. On a dessiné les rayons lumineux associés aux ondes progressives sur la figure précédente. Les angles d'incidence et de réfraction sont notés i_1 et i_2 . Les angles sur la figure sont comptés positivement.

9. Retrouver en utilisant le résultat de la question 7) la loi de Descartes pour la réfraction.

C. Réflexion totale

On suppose que l'onde arrive sur un milieu moins réfringent ($n_2<n_1$). Dans ce cas, l'onde dans le milieu 2 n'est pas toujours une onde plane progressive.

10.Définir l'angle limite $i_{1,\lim}$ pour le rayon incident tel qu'il n'existe plus de rayon réfracté et préciser son expression en fonction des indices. Que devient l'énergie lumineuse incidente lorsque la réfraction n'existe plus?

Soit une onde incidente $\underline{\Psi_1}=\Psi_{01}\exp j(\omega t-k_1 x\cos(i_1)-k_1 z\sin(i_1))$ dans le milieu 1 en un point de coordonnées (x,y,z) . On suppose que l'angle i_1 est supérieur à l'angle limite précédent.

11.En utilisant 7) et 8) trouver les coordonnées de $\vec{k_2}$ et montrer que $\vec{k_2}$ est complexe. On obtiendra deux solutions.

On s'intéresse alors à l'onde transmise dans le milieu 2 en un point de coordonnées (x,y,z) . Cette onde est une onde évanescente qui ne transporte pas d'énergie.

12.Le milieu étant considéré comme infini selon x , montrer que cette onde a pour expression:

$\underline{\Psi_2}=\underline{\Psi_{02}}\exp(-x/\delta)\exp j(\omega t-k_1 z\sin(i_1))$ et donner l'expression de δ en fonction de λ_0, n_1, n_2, i_1 .

13.Quelle est la direction de propagation de l'onde transmise? Déterminer la vitesse de phase de cette onde. Est-elle supérieure ou inférieure à la vitesse de la lumière dans ce milieu?

14.Représenter Ψ_2 en fonction de x (à z constant) à différents instants. Commenter le phénomène selon x .

II. Fibre optique (ou guide) à saut d'indice

Soit une fibre optique constituée d'un cœur cylindrique de rayon a et d'indice n_1 , entouré d'une gaine d'indice n_2 inférieur à n_1 . Les faces d'entrée et de sortie sont perpendiculaires au cylindre d'axe Oz formé par la fibre. L'ensemble, en particulier la face d'entrée, est en contact avec un milieu d'indice n_0 et pour les applications numériques on supposera que ce milieu est de l'air pour lequel $n_0=1$.

A. Ouverture numérique

15.Un rayon lumineux SI arrive en un point I sur la face d'entrée de la fibre. A quelle(s) condition(s) d'incidence ce rayon a-t-il, dans la fibre, un trajet plan?

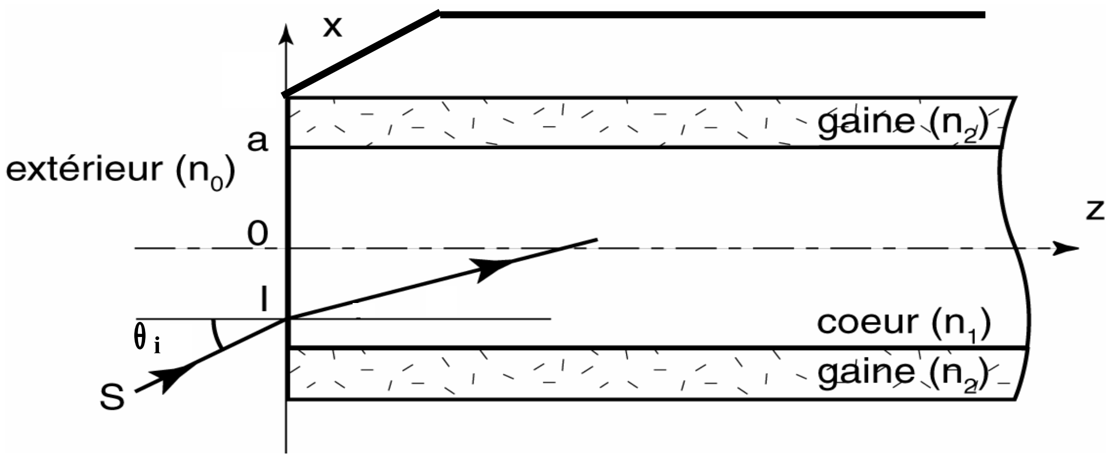
Dans la suite, on étudie, pour simplifier, une géométrie bidimensionnelle: on considère en fait une couche plane (cœur) d'épaisseur $2a$, d'indice n_1 immergée dans une gaine d'indice n_2 et le trajet étudié est plan. On considère un rayon SI incident sur le cœur et contenu dans le plan Oxz . On appelle θ_i l'angle d'incidence et i l'angle avec la direction Ox dans le milieu d'indice n_1 .

16.Quelle inégalité doit vérifier le sinus de l'angle i pour que le rayon lumineux subisse une réflexion totale sur l'interface cœur-gaine? La valeur extrémale de i est désignée par i_L .

17.En déduire en fonction de n_0 , n_1 et n_2 la condition que doit satisfaire $\sin(\theta_i)$ pour que le rayon réfracté ait une propagation guidée en subissant des réflexions totales à chaque fois qu'il rencontre le dioptre cœur-gaine.

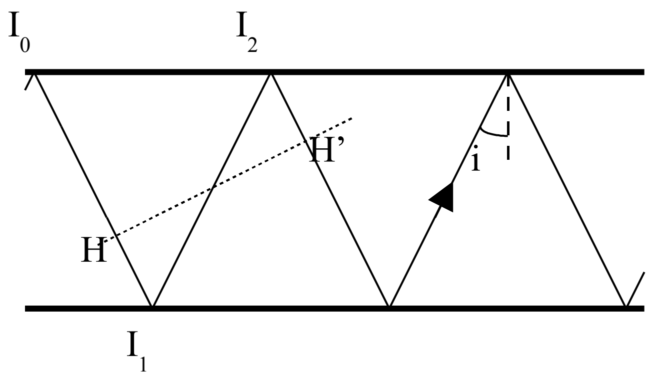
18.La valeur extrémale de θ_i est alors désignée par θ_m (angle d'acceptance de la fibre).On appelle ouverture numérique ($O.N.$) du guide la quantité $O.N.=n_0.\sin(\theta_m)$.

- Exprimer $O.N.$ en fonction de n_1 et n_2 .
- Calculer i_L et θ_m (en degrés) puis $O.N.$ pour une fibre d'indices n_1 = 1,456 (silice) et n_2 = 1,410 (silicone).
- Quelle serait la valeur de ces grandeurs pour un guide d'onde à base d'arséniure de gallium pour lequel n_1 = 3,9 et n_2 = 3,0 ? Commentaires.



B. Modes

La condition obtenue précédemment (cf: θ_m) est non suffisante pour rendre compte en détail de la propagation dans la fibre. En réalité, en un point quelconque dans le cœur de la fibre, l'intensité lumineuse résulte de la superposition des ondes qui se sont réfléchies en des points I_0 , I_1 , I_2 …etc. On ne tient pas compte de l'éventuel déphasage introduit par la réflexion sur l'interface coeur/gaine.



19. H et H' appartiennent au plan perpendiculaire au rayon I_0I_1 (voir figure).

    A quelle condition sur la différence de phases $\varphi=\varphi_{H'}-\varphi_H$ les ondes en H et en H' sont-elles en concordance de phase?

20. Calculer la distance parcourue par le rayon entre H et H' . (Pour faire ce calcul, il est plus

pratique de considérer un point H en I_1) en fonction de a et $\cos(i)$. En déduire le déphasage retard dû à cette propagation.

21.La propagation guidée n'est en fait possible que si le plan précédent est un plan d'onde pour les rayons parallèles à $I_0 I_1$. En déduire l'existence de modes de propagation, valeurs discrètes de i notées i_m où m est un entier, pour lesquelles la propagation est possible. On exprimera $\cos(i_m)$ en fonction de l'entier m et de a , n_1 , λ_0 .

22.Exprimer le nombre N de modes possibles en fonction de a , n_1 , n_2 , λ_0 . Il existe toujours au moins une onde qui se propage dans la fibre optique correspondant à $\theta_i=0$.

23.Le rayon du cœur a étant donné, démontrer l'existence d'une fréquence de coupure pour le mode d'ordre m .Préciser le comportement fréquentiel du dispositif.

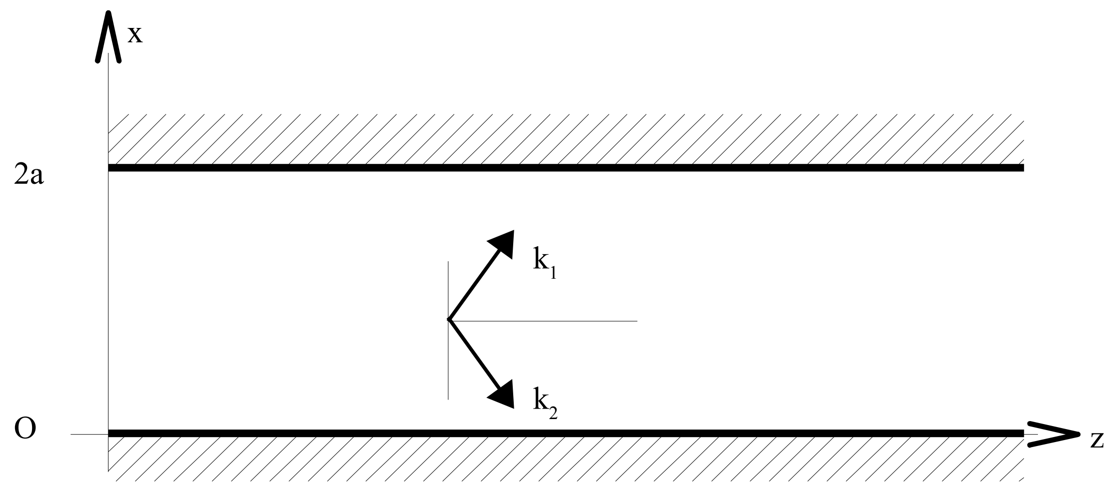
24.Le mode fondamental correspond, par définition, à $m=0$. Exprimer, puis calculer, pour $\lambda_0=1{,}5\,10^{-6}$ m ,la valeur maximale que peut prendre a pour que seul ce mode se propage. On dit alors que la fibre est monomode.

25.Soit L la longueur de la fibre. Exprimer la différence Δt de temps de parcours de l'entrée à la sortie, entre le trajet de durée minimale $i=\pi/2$ et le trajet maximal $i=i_L$ en fonction de n_1 , n_2 , L , c .

26.On envoie à l'entrée de la fibre des impulsions lumineuses très brèves avec une période T .A quelle condition sur T les impulsions seront-elles séparées à la sortie? En déduire une valeur limite R_{max} pour le débit de la ligne en bits par seconde. Application numérique: $L=1\,km$.

III. Analogie avec un guide d'ondes

Pour expliquer la propagation d'ondes dans la fibre, on fera l'analogie avec la propagation guidée d'une onde électromagnétique, de longueur d'onde λ_0 , entre deux plans parallèles conducteurs parfaits distants de 2a . Pour simplifier l'étude, l'origine O est ici différente et le milieu est supposé être le vide.



Deux ondes électromagnétiques Σ_1 et Σ_2 planes, progressives, polarisées rectilignement selon $\vec{u}_y$, sinusoïdales de même pulsation ω , se propagent dans le vide. Les vecteurs d'ondes $\vec{k}_1$

et $\vec{k}_2$ de norme $k_0=\dfrac{2\pi}{\lambda_0}$ sont dans le plan $(\vec{u}_x,\vec{u}_z)$ et sont symétriques par rapport au plan $(\vec{u}_y,\vec{u}_z)$. On note i l'angle de $\vec{k}_1$ avec $\vec{u}_x$. Les champs électriques de ces ondes s'écrivent au point O : $\underline{\vec{E}_1}=E_{10}\exp j(\omega t)\vec{u}_y$ (E_{10} est réel) et $\underline{\vec{E}_2}=\underline{E_{20}}\exp j(\omega t)\vec{u}_y$ ($\underline{E_{20}}$ non connu est a priori complexe pour traduire un déphasage)

27. Justifier qualitativement le fait que l'onde qui se propage dans la fibre est la composition de 2 ondes symétriques par rapport à un plan $(\vec{u}_y,\vec{u}_z)$.

28. Donner les composantes de $\vec{k}_1$ et $\vec{k}_2$ en fonction de k_0 et i .

29. Exprimer les champs électriques des deux ondes à un instant t et en un point $M(x,y,z)$ quelconque.

30. Écrire les conditions aux limites.

31. Montrer que pour un guide et une onde où a et λ_0 sont fixés, il existe un nombre fini d'angles convenables, (un nombre fini de modes de propagation). On fera intervenir un entier m . Expliquer pourquoi la valeur $m=0$ correspondant à $i=\pi/2$ ne convient pas ici.

32. Exprimer le nombre N de modes .

33. Trouver une condition pour que ce guide soit monomode et donner dans ce cas l'expression du champ $\vec{E}$ et du champ $\vec{B}$ en fonction des données $(a,\lambda_0,c\,...)$.

34. Exprimer pour le guide monomode

- la fréquence de coupure
- la valeur moyenne dans le temps du vecteur de Poynting
- la puissance (moyenne dans le temps) du guide supposé de section carrée

Aluminium

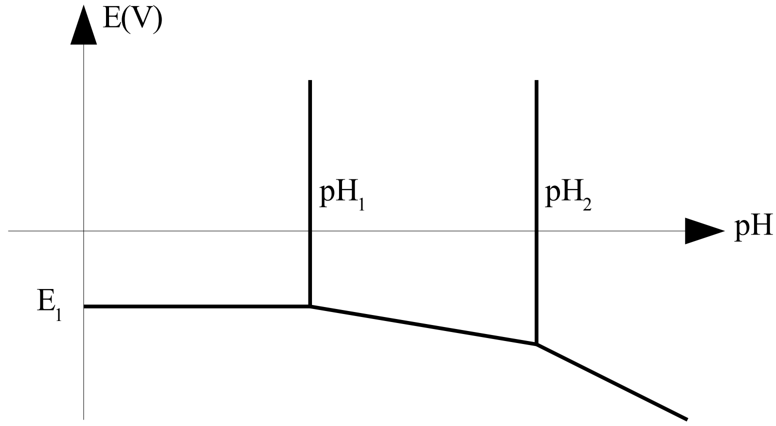
I. Étude du diagramme potentiel-pH de l'aluminium

On s'intéresse dans ce diagramme aux espèces $Al(s)$, $Al^{3+}(aq)$, $Al(OH)_3(s)$ et $Al(OH)_4^-(aq)$. Le diagramme pour une concentration globale en espèces dissoutes égale à $c=10^{-6}\ mol.L^{-1}$ a l'allure suivante (voir figure) avec

$E_1=-1{,}79\,V$

$pH_1=4{,}7$

$pH_2=8{,}7$



1. Donner les degrés d'oxydation de l'aluminium dans les espèces étudiées.
2. Identifier les différents domaines du diagramme. Pour chaque domaine, préciser s'il s'agit de domaine d'existence ou de prédominance?
3. Soit une solution acide ($pH=1$) d'ions Al^{3+} à la concentration $c=10^{-6}\ mol.L^{-1}$. On augmente progressivement le pH de cette solution par addition d'une solution concentrée de soude (on néglige la dilution).
   - Pour quel intervalle de pH le précipité est-il présent ?
   - Montrer que l'espèce $Al(OH)_3(s)$ est amphotère. Écrire les deux équations-bilans correspondantes de $Al(OH)_3(s)$. La réaction en milieu acide sera équilibrée avec des H_3O^+ et la réaction en milieu basique sera équilibrée avec des HO^- .
4. Calculer le potentiel normal $E°(Al^{3+}(aq)/Al(s))$. Écrire la demi-réaction correspondante.
5. Calculer le produit de solubilité pK_S de l'hydroxyde $Al(OH)_3(s)$. Écrire la réaction correspondante.
6. Calculer la constante de formation globale β_4 du complexe tétrahydroaluminate(III) $Al(OH)_4^-(aq)$.Écrire la réaction utilisée.

7. Calculer les pentes des différents segments du diagramme.

8. On étudie la solubilité de l'aluminium. Soit $s=c_{Al}$ la concentration totale de l'élément aluminium en solution en présence du précipité de $Al(OH)_3(s)$.

   - Exprimer s sous la forme d'une somme de concentrations puis l'écrire en fonction de h et des diverses constantes d'équilibre.
   - Tracer $\log(s)$ en fonction du pH en ne considérant pour chaque pH que l'espèce soluble prédominante. Calculer les coordonnées du point particulier et préciser sa signification.

9. Établir les équations du diagramme potentiel-pH relatif aux couples de l'eau. On choisira une pression de 1 bar pour les espèces gazeuses. Représenter ce diagramme potentiel-pH de l'eau et celui de l'aluminium sur le même graphe. On donne $E°(O_2(g)/H_2O(l))=1{,}23\,V$.

10. L'aluminium est un métal très peu noble. Pourquoi? Indiquer les domaines de corrosion, passivité et immunité de l'aluminium sur le graphe précédent.

11. On observe que l'aluminium perd son éclat métallique à l'air ambiant et que dès lors il n'est plus attaqué par l'eau ou l'air. Quelle conclusion peut-on en tirer? L’aluminium peut être attaqué par des solutions suffisamment acides ou alcalines. Expliquer. L'aluminium en poudre est lui par contre très réactif vis-à-vis de l'eau et de l'air. Proposer une explication.

12. Écrire la réaction de l'aluminium sur l'eau en milieu fortement acide. Écrire la réaction de l'aluminium sur l'eau en milieu fortement basique. Calculer la constante d'équilibre en milieu acide. Conclure.

II. Cinétique

On étudie l'action des ions aluminium sur des sédiments en milieu très alcalin. L'aluminium est sous différentes formes solubles en solution. On le note symboliquement ici $Al(aq)$.

$$sédiments+Al(aq)\rightarrow$$

On note $[Al(aq)](t)$ la concentration totale de l'aluminium en solution, $[Al(aq)]_0$ la concentration initiale et k la constante de vitesse. On suppose que la réaction est du premier ordre.

13. Établir l’évolution de la concentration au cours du temps.

Pour une concentration initiale $[Al(aq)]_0=0{,}055\,mol.L^{-1}$, on obtient le tableau suivant :

t en *h*	0	200	400	600	800	1000	1200
[Al(aq)](t) en $mol.L^{-1}$	$55{,}0.10^{-3}$	$23{,}0.10^{-3}$	$9{,}80.10^{-3}$	$4{,}10.10^{-3}$	$1{,}70.10^{-3}$	$0{,}75.10^{-3}$	$0{,}31.10^{-3}$

14.A l'aide d'une régression linéaire, déterminer k avec trois chiffres significatifs.

15.Retrouver l'expression du temps de demi réaction et donner sa valeur numérique.

16.L'expérience est répétée avec $[Al(aq)]_0=0,11\,mol.L^{-1}$. On trouve $k=10^{-3}$ (en utilisant les unités précédentes). Conclure quant à la validité de l'hypothèse.

On donne $\frac{RT}{F}\ln(10)=0,06\,V$ $à$ 298K

$produit\ ionique\ de\ l'eau: Ke=10^{-14}$

Réponses

Fibre optique

1) $\boxed{v = \frac{c}{n}}$

---

2) $t(z) = \frac{\| \overrightarrow{A_1 I} \|}{v_1} + \frac{\| \overrightarrow{I A_2} \|}{v_2}$

$$\boxed{t(z) = \frac{1}{c} \left(n_1 \sqrt{x_1^2 + z^2} + n_2 \sqrt{x_2^2 + (h-z)^2} \right)}$$

---

3) • On a extremum si $\frac{dt}{dz} = 0$

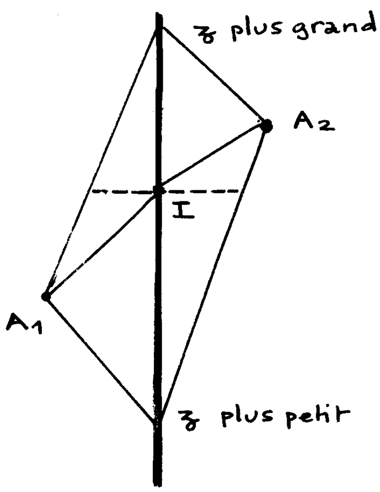
$$\frac{dt(z)}{dz} = \frac{1}{c} \left(n_1 \frac{2z}{2\sqrt{x_1^2 + z^2}} + n_2 \frac{2(h-z) \times -1}{2\sqrt{x_2^2 + (h-z)^2}} \right) = 0$$

soit z à l'extremum vérifie :

$$\boxed{n_1 \frac{z}{\sqrt{x_1^2 + z^2}} = n_2 \frac{(h-z)}{\sqrt{x_2^2 + (h-z)^2}}}$$

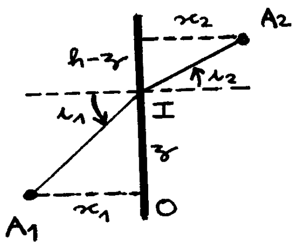
• Cet extremum est un minimum

Il est en effet évident que si z augmente (Ex : $z \to +\infty$) ou si z diminue (Ex : $z \to -\infty$), le trajet dure plus longtemps.



• Ce principe d'extremum (principe de Fermat) permet de retrouver la loi de Snell - Descartes

$$\boxed{n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2}$$



puisque $\sin i_1 = \dfrac{z}{\sqrt{x_1^2+z^2}}$

$$\sin i_2 = \frac{h-z}{\sqrt{x_2^2+(h-z)^2}}$$

Commentaire : la ligne droite n'est pas le trajet le plus court. Si $v_2 < v_1$ il est préférable de choisir un trajet de longueur plus importante dans 1 que la ligne directe afin de diminuer la longueur dans 2 par rapport à cette ligne directe.

---

4) $\boxed{k = \dfrac{2\pi}{\lambda}}$

---

5) $\left.\begin{array}{l} \lambda = v\,T \\ \lambda_o = c\,T \end{array}\right\}$ donc $\dfrac{\lambda}{\lambda_o} = \dfrac{1}{n}$

$\boxed{k = \dfrac{2\pi}{\lambda_o}\,n}$ ou $k_o\,n$

---

6) En O : $\underline{\Psi_1}(0,t) = \Psi_{10} \exp j(\omega t - \varphi_1(0))$

En I : $\boxed{\underline{\Psi_1}(I,t) = \Psi_{10} \exp j(\omega t - \varphi_1(0) - \vec{k_1}\,\vec{r_{OI}})}$

De même :

$\underline{\Psi_2}(0,t) = \Psi_{20} \exp j(\omega t - \varphi_2(0))$

$\boxed{\underline{\Psi_2}(I,t) = \Psi_{20} \exp j(\omega t - \varphi_2(0) - \vec{k_2}\,\vec{r_{OI}})}$

---

7) Le problème suppose qu'au cours de la réfraction, il apparaît un déphasage retard

- en O : $\Delta\varphi(O) = \varphi_2(O) - \varphi_1(O)$
- en I : $\Delta\varphi(I) = (\varphi_2(O) + \vec{k_2}\,\vec{r_{OI}}) - (\varphi_1(O) + \vec{k_1}\,\vec{r_{OI}})$

donc :

$$\boxed{\Delta\varphi(I) = \Delta\varphi(O) + (\vec{k_2} - \vec{k_1})\,\vec{r_{OI}}}$$

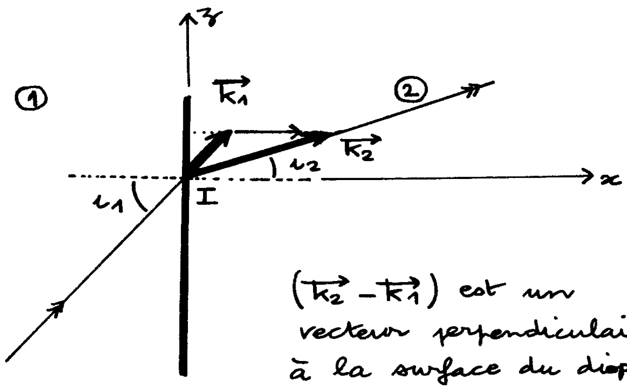
Ce déphasage ne doit pas dépendre du point choisi sur la surface du dioptre donc :

$$\boxed{(\vec{k_2} - \vec{k_1})\,\vec{r_{OI}} = 0 \quad \forall I \text{ sur surface}}$$

$$\begin{vmatrix} k_{2,x} \\ 0 \\ k_{2,z} \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} k_{1x} \\ 0 \\ k_{1,z} \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} 0 \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

soit $(k_{2,z} - k_{1,z})\,z = 0 \quad \forall z$

$$\boxed{k_{2,z} = k_{1,z}}$$



(dessin en supposant $k_{2,x}$ réel)

$(\vec{k_2} - \vec{k_1})$ est un vecteur perpendiculaire à la surface du dioptre

---

8) Dans le milieu 2, on a $\vec{k_2} = k_{2,x}\,\vec{u_x} + k_{2,z}\,\vec{u_z}$

et $\|\vec{k_2}\| = k_o\, n_2 = \dfrac{2\pi}{\lambda_o}\, n_2$

donc $$\boxed{k_{2,x}^2 + k_{2,z}^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_o^2}\, n_2^2}$$

ou $$\boxed{k_{2,x}^2 + k_{1,z}^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_o^2}\, n_2^2}$$

---

9) Il existe un angle i_2 si l'onde est progressive dans le milieu 2.

On a $\overrightarrow{k_1} = n_1 k_0 \left(\cos i_1 \overrightarrow{u_x} + \sin i_1 \overrightarrow{u_z}\right)$

$\overrightarrow{k_2} = n_2 k_0 \left(\cos i_2 \overrightarrow{u_x} + \sin i_2 \overrightarrow{u_z}\right)$

On écrit $k_{1,z} = k_{2,z}$

$n_1 k_0 \sin i_1 = n_2 k_0 \sin i_2$

$$\boxed{n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2}$$

on vient de retrouver la loi de Snell-Descartes.

---

10) $n_2 < n_1$ donc $i_2 > i_1$

Pour qu'il existe un rayon refracté, il faut que $\sin i_2 \leq 1$ et donc dans le cas limite ($i_2 = \pi/2$)

$n_1 \sin i_1 = n_2 \sin i_2$

$n_1 \sin i_{1,lim} = n_2 \quad 1$

$$\boxed{\sin i_{1,lim} = \frac{n_2}{n_1}}$$

Dans le cas où i_2 n'existe plus, il n'y a pas de réfraction et toute l'énergie subit une réflexion totale sur le dioptre.

---

11) $\underline{\Psi_1} = \Psi_{01} \exp j(\omega t - \overrightarrow{k_1}\,\overrightarrow{r})$

$$\begin{vmatrix} k_{1x} = k_1 \cos i_1 \\ 0 \\ k_{1z} = k_1 \sin i_1 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

$$\boxed{\begin{array}{l} \underline{\Psi_1} = \Psi_{01} \exp j(\omega t - k_1 x \cos i_1 - k_1 z \sin i_1) \\ (\text{avec } n_1 \sin i_1 > n_2) \end{array}}$$

$\underline{\Psi_2} = \underline{\Psi_{02}} \exp j(\omega t - \overrightarrow{k_2}\,\overrightarrow{r})$

↳ complexe car déphasage éventuel lors du changement de milieu

$$\begin{vmatrix} k_{2x} \\ 0 \\ k_{2z} \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} x \\ y \\ z \end{vmatrix}$$

$$\boxed{\underline{\Psi_2} = \underline{\Psi_{02}} \exp j(\omega t - k_{2x}x - k_{2z}z)}$$

avec cf 7)

$$k_{2z} = k_{1z}$$

$$\boxed{k_{2z} = \frac{2\pi}{\lambda_0} n_1 \sin i_1}$$

et cf 8)

$$k_{2x}^2 = \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} n_2^2 - k_{1z}^2$$

$$= \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} n_2^2 - \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} n_1^2 \sin^2 i_1$$

$$= \frac{4\pi^2}{\lambda_0^2} (\underbrace{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 i_1}_{<1 \text{ ici}})$$

donc deux possibilités pour k_{2x} :

$$\boxed{k_{2x} = \pm j \frac{2\pi}{\lambda_0} \sqrt{n_1^2 \sin^2 i_1 - n_2^2}} = \pm j \frac{1}{\delta}$$

---

12) finalement, $\underline{\Psi_2}$ est la somme de deux solutions indépendantes :

$$\underline{\Psi_2} = \underline{A} \exp \frac{x}{\delta} \exp j(\omega t - k_{1,z} z)$$
$$+ \underline{B} \exp -\frac{x}{\delta} \exp j(\omega t - k_{1,z} z)$$

Le milieu est infini selon x donc la solution en $\exp \frac{x}{\delta}$ qui tend vers l'infini si x tend vers l'infini est à éliminer.

Finalement :

$$k_{2,x} = -\frac{j}{\delta} \quad \text{avec}$$

$$\boxed{\delta = \frac{\lambda_0}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 i_1 - n_2^2}}}$$

$$\boxed{\underline{\Psi_2} = \underline{\Psi_{2,0}} \exp -\frac{x}{\delta} \exp j(\omega t - k_{1,z} z)}$$

---

13) Cette onde dans le milieu 2 est progressive selon z avec une vitesse $\overrightarrow{v_{\varphi,2}} = \frac{\omega}{k_{1,z}} \overrightarrow{u_z}$

$$= \frac{\omega}{k_1 \sin i_1} \overrightarrow{u_z}$$

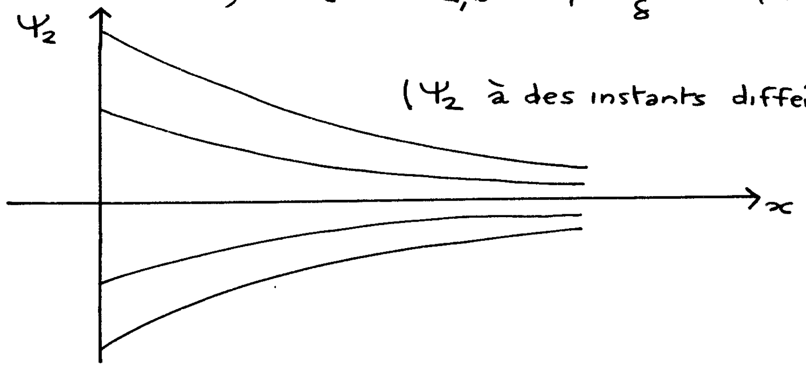
$$\boxed{\overrightarrow{v_{\varphi,2}} = \frac{v_1}{\sin i_1} \overrightarrow{u_z}}$$

Cette vitesse vaut donc $\frac{c}{n_1 \sin i_1}$ avec $n_1 \sin i_1 > n_2$

donc $\boxed{v_{\varphi,2} < v_2}$

---

14) A z constant, $\Psi_2 = \Psi_{2,0} \exp -\frac{x}{\delta} \cos(\omega t - \varphi)$



(Ψ_2 à des instants différents)

- tous les points sont en phase
- l'amplitude diminue exponentiellement si x augmente

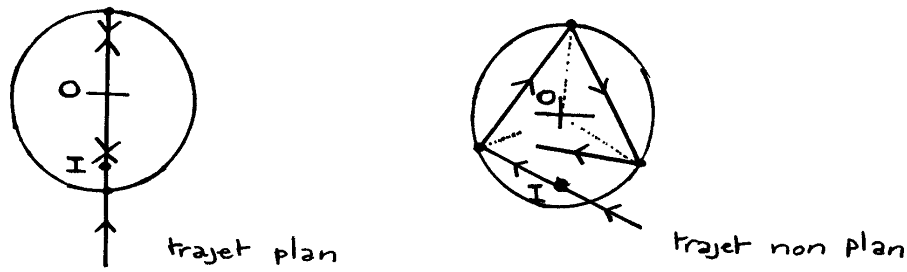
Il s'agit d'une onde évanescente (pas de propagation selon x)

---

15) Le trajet dans la fibre sera plan si le rayon incident se trouve dans un plan contenant l'axe de révolution de la fibre

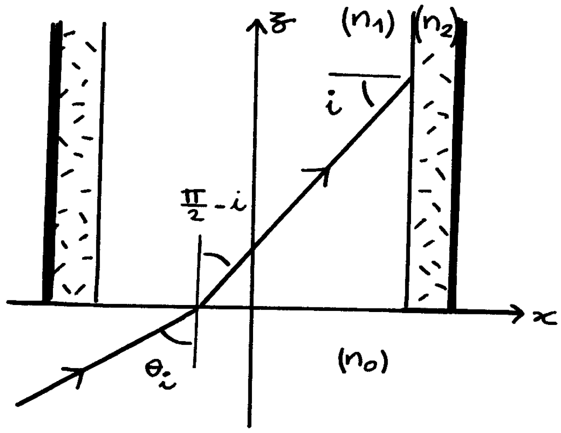
(voir schémas)

projection :



---

16)



il y a réfraction si il existe i_2 tel que

$$n_1 \sin i = n_2 \sin i_2$$

il y a <u>réflexion totale</u> si le calcul donne $\sin i_2 > 1$ soit

$$n_1 \sin i > n_2$$

$$\boxed{\sin i > \frac{n_2}{n_1}}$$

$$i > i_L$$

avec $\boxed{\sin i_L = \frac{n_2}{n_1}}$

---

17) sur la face d'entrée

$$n_0 \sin \theta_i = n_1 \sin\left(\frac{\pi}{2}-i\right)$$

$$= n_1 \cos i$$

$$n_0 \sin\theta_i = n_1\sqrt{1-\sin^2 i}$$
$$< n_1\sqrt{1-\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}$$

$$\boxed{n_0 \sin\theta_i < \sqrt{n_1^2-n_2^2}}$$

(le sens des inégalités est évident sur un dessin.
Il faut $i > i_L$ d'où $\theta_i < \theta_m$)

---

18) $$\boxed{O.N. = \sqrt{n_1^2-n_2^2}}$$

fibre :

$$\sin i_L = \frac{1{,}410}{1{,}456}$$
$$\boxed{i_L = 75{,}6°}$$
$$O.N. = \sqrt{(1{,}456)^2-(1{,}410)^2}$$
$$\boxed{O.N. = 0{,}363}$$
$$\sin\theta_m = 0{,}363\,/\,1$$
$$\boxed{\theta_m = 21{,}3°}$$

guide arséniure

$$\sin i_L = \frac{3{,}0}{3{,}9}$$
$$\boxed{i_L = 50{,}3°}$$
$$O.N. = \sqrt{(3{,}9)^2-(3{,}0)^2}$$
$$\boxed{O.N. = 2{,}49}$$

O.N. est supérieur à 1
donc pas de restriction sur θ

$$\boxed{\theta_m = \pi/2}$$

---

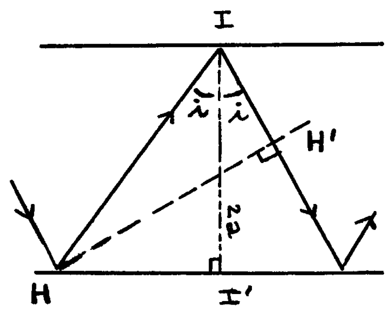
19) Les ondes en H et H' sont en concordance de phase si

$$\boxed{\varphi = \varphi_{H'} - \varphi_H = m\,2\pi}$$

↑ entier

---

20)



La distance entre H et H' parcourue par le rayon est

$$d = HI + IH'$$
$$= HI + HI \cos 2i$$
$$= HI\,(1 + \cos 2i)$$
$$= \frac{2a}{\cos i}\,\underbrace{(1 + \cos 2i)}_{2\cos^2 i}$$

$$\boxed{d = 4a \cos i}$$

$$\varphi = k_1\, d$$

$$\boxed{\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0}\, n_1\, 4a \cos i}$$

---

21) Les modes possibles doivent donc vérifier

$$\frac{2\pi}{\lambda_0}\, n_1\, 4\,a \cos i_m = m\, 2\pi$$

$$\boxed{\cos i_m = m \left(\frac{\lambda_0}{4\,a\,n_1}\right)}$$

---

22) Il faut de plus tenir compte de la restriction

$$i > i_L$$
$$\cos i_m < \cos i_L$$

$$m \left(\frac{\lambda_0}{4 a n_1}\right) < \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}$$

$$\boxed{m < \frac{4a}{\lambda_0}\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}$$

soit en tenant compte du mode où le rayon reste parallèle à l'axe, le nombre de modes est :

$$\boxed{N = \underbrace{E}_{\text{partie entière}}\left(\frac{4a}{\lambda_0}\sqrt{n_1^2 - n_2^2}\right) + 1}$$

---

23) On vient de trouver

$$m < \frac{4a}{\lambda_0}\sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$

$$\frac{1}{\nu} < \frac{4a}{m c}\sqrt{n_1^2 - n_2^2}$$

$$\nu > \nu_{m,\text{coupure}}$$

avec fréquence de coupure pour le mode m

$$\boxed{\nu_{m,c} = m \frac{c}{4a\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}}$$

Le dispositif est un passe-haut.

(Pour le mode $m=0$, il n'y a pas de limitation)

---

24) Si $\nu < \nu_{1,\text{coupure}}$ seul le mode $m=0$ est possible. Donc

$$\frac{c}{\lambda_0} < \frac{c}{4a\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}$$

$$\boxed{a < \frac{\lambda_0}{4\sqrt{n_1^2 - n_2^2}}}$$

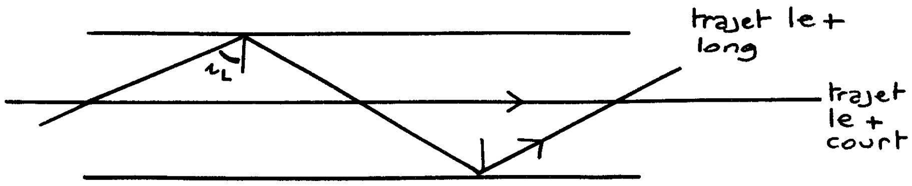
A.N.

$$a < \frac{1{,}5\ 10^{-6}}{4\sqrt{(1{,}456)^2 - (1{,}410)^2}}$$

$$\boxed{a_{max} = 1{,}03\ \mu m}$$

---

25)



Si le trajet le plus court a pour longueur L,
le trajet le plus long a pour longueur $\frac{L}{\sin i_L} = \frac{L\, n_1}{n_2}$

donc
$$\Delta t = \frac{\Delta L}{v_1}$$
$$= \frac{L\left(\frac{n_1}{n_2} - 1\right)}{c/n_1}$$
$$\boxed{\Delta t = \frac{n_1 L \left(\frac{n_1}{n_2} - 1\right)}{c}}$$

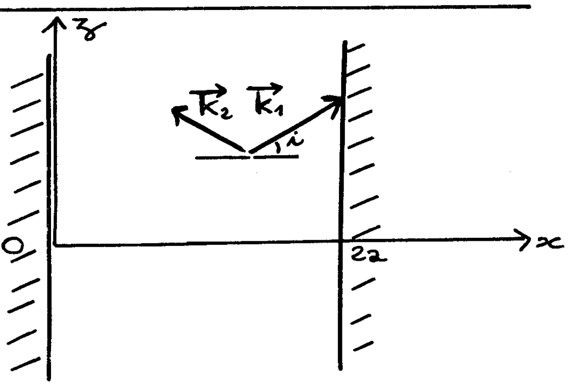
---

26) Les impulsions sont séparées en sortie si :
$$T > \Delta t$$
$$\frac{1}{T} < \frac{1}{\Delta t}$$
donc
$$\boxed{R_{max} = \frac{1}{\Delta t}}$$

A.N.
$$\Delta t = \frac{1{,}456 \quad 10^3 \quad \left(\frac{1{,}456}{1{,}410} - 1\right)}{3.\ 10^8}$$
$$= 0{,}158 \ \mu s$$
$$\boxed{R_{max} = 6{,}3 \quad 10^6 \ \text{bits } s^{-1}}$$
$$= 7{,}9 \quad 10^5 \ \text{octets } s^{-1}$$

---

27)



Les deux OPPM correspondent aux réflexions sur les conducteurs parfaits :
(l'onde 1 donne 2 en se réfléchissant sur le plan $x=2a$
l'onde 2 donne 1 en se réfléchissant sur le plan $x=0$)

---

28)

$$\boxed{\begin{aligned}\overrightarrow{k_1} &= k_0 \,(\cos i \;\overrightarrow{u_x} + \sin i \;\overrightarrow{u_z})\\ \overrightarrow{k_2} &= k_0 \,(-\cos i \;\overrightarrow{u_x} + \sin i \;\overrightarrow{u_z})\end{aligned}}$$

---

29)

$$\underline{\overrightarrow{E_1}} = E_{10} \exp j(\omega t - \overrightarrow{k_1}\,\overrightarrow{r_{OM}}) \;\overrightarrow{u_y}$$

$$\boxed{\underline{\overrightarrow{E_1}} = E_{10} \exp j(\omega t - k_0 x \cos i - k_0 z \sin i)\;\overrightarrow{u_y}}$$

$$\underline{\overrightarrow{E_2}} = \underline{E_{20}} \exp j(\omega t - \overrightarrow{k_2}\,\overrightarrow{r_{OM}}) \;\overrightarrow{u_y}$$

$$\boxed{\underline{\overrightarrow{E_2}} = \underline{E_{20}} \exp j(\omega t + k_0 x \cos i - k_0 z \sin i)\;\overrightarrow{u_y}}$$

Le champ dans le guide est donc :

$$\underline{\overrightarrow{E}} = \underline{\overrightarrow{E_1}} + \underline{\overrightarrow{E_2}}$$

$$\boxed{\underline{\overrightarrow{E}} = \left(E_{10} \exp(-j k_0 x \cos i) + \underline{E_{20}} \exp(+j k_0 x \cos i)\right) \exp j(\omega t - k_0 z \sin i)\;\overrightarrow{u_y}}$$

~~30)~~
31) Ce champ étant tangentiel au plan conducteur $x=0$ et au plan conducteur $x=2a$, il doit s'annuler en $x=0$ et en $x=2a$ $\forall t$ et $\forall z$

→ En $x=0$:

$$\overrightarrow{0} = (E_{10} + \underline{E_{20}}) \exp j(\omega t - k_0 z \sin i)\;\overrightarrow{u_y}$$

donc $\boxed{\underline{E_{20}} = -E_{10}}$

(correspondant au déphasage de π à la réflexion)

On peut déjà simplifier l'écriture de $\underline{\overrightarrow{E}}$

$$\boxed{\vec{\underline{E}} = -2j\,E_{10}\,\sin(k_o x \cos i)\;\exp j(\omega t - k_o z \sin i)\;\vec{u_y}}$$

→ En $x = 2a$:

$$\vec{0} = -2j\,E_{10}\,\sin(k_o 2a \cos i)\;\exp j(\omega t - k_o z \sin i)\;\vec{u_y}$$

donc $\sin(k_o 2a \cos i) = 0$

$$k_o\,2a\,\cos i = m\pi$$

Les angles i_m possibles sont tels que

$$\boxed{\cos i_m = m\left(\frac{\lambda_o}{4a}\right)}$$

$(m = 1, 2, 3 \ldots)$

→ La valeur $m = 0$ ($i_m = \pi/2$) ne convient pas.

- soit on voit que dans ce cas $\vec{\underline{E}} = \vec{0}$
- soit on voit que dans ce cas $\vec{k_1} = \vec{k_2}$ il n'y a plus qu'une seule OPPM qui ne pourra jamais s'annuler en $x = 0$ et $x = 2a$.

---

32)

$$\cos i_m < 1$$

$$m < \frac{4a}{\lambda_o}$$

Le nombre de modes est donc

$$\boxed{N = E\left(\frac{4a}{\lambda_o}\right)}$$

---

33) Le guide est donc monomode si $N = 1$

$$1 < \frac{4a}{\lambda_o} < 2$$

$$\boxed{\frac{\lambda_o}{2} < 2a < \lambda_o}$$

Pour trouver $\underline{E}$ on remplace $\cos i$ par $\frac{\lambda_0}{4a}$

$$\underline{\vec{E}} = -2jE_0 \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda_0}x\frac{\lambda_0}{4a}\right) \exp j\left(\omega t - \frac{2\pi}{\lambda_0} z\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2}\right)\vec{u_y}$$

$$\underline{\vec{E}} = -2jE_0 \sin\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \exp j\frac{2\pi}{\lambda_0}\left(ct - z\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2}\right)\vec{u_y}$$

$$\boxed{\vec{E} = 2E_0 \sin\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \sin\frac{2\pi}{\lambda_0}\left(ct - z\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2}\right)\vec{u_y}}$$

Pour trouver $\underline{\vec{B}}$ avec $\overrightarrow{\text{rot}}\,\underline{\vec{E}} = -\frac{\partial \underline{\vec{B}}}{\partial t}$

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} \\ 0 \\ \frac{\partial}{\partial z} \end{vmatrix} \wedge \begin{vmatrix} 0 \\ \underline{E} \\ 0 \end{vmatrix} = -j\omega\underline{\vec{B}}$$

$$\frac{\partial}{\partial z} \to -j\frac{2\pi}{\lambda_0}\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2}$$

$$\underline{\vec{B}} = -\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2}\,\frac{\underline{E}}{c}\,\vec{u_x} - \frac{1}{j\omega}\frac{\partial \underline{E}}{\partial x}\,\vec{u_z}$$

$$\boxed{\begin{aligned}\vec{B} = \frac{2E_0}{c}\Bigg(& -\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2} \sin\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \sin\frac{2\pi}{\lambda_0}\left(ct - z\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2}\right)\vec{u_x} \\ & + \frac{\lambda_0}{4a} \cos\left(\frac{\pi x}{2a}\right) \cos\frac{2\pi}{\lambda_0}\left(ct - z\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2}\right)\vec{u_z}\Bigg)\end{aligned}}$$

---

34) $\longrightarrow$ ce mode existe si $\frac{\lambda_0}{4a} < 1$

$$\frac{\lambda_0}{2} < 2a \qquad \text{(vu en 33))}$$

$$\boxed{\nu > \frac{c}{4a}}$$

↑ fréquence de coupure

$\longrightarrow$
$$\vec{\Pi} = \vec{E} \wedge \frac{\vec{B}}{\mu_0}$$

$$= \frac{EB_z}{\mu_0}\vec{u_x} - \frac{EB_x}{\mu_0}\vec{u_z}$$

$$\langle\vec{\Pi}\rangle = 0\,\vec{u_x} + \frac{4E_0^2}{c\mu_0}\sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2}\sin^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right)\frac{1}{2}\vec{u_z}$$

$$\boxed{\langle\vec{\Pi}\rangle = 2\varepsilon_0 c E_0^2 \sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2} \sin^2\left(\frac{\pi x}{2a}\right)\vec{u_z}}$$

$$\rightarrow \quad P = \iint_{\text{section}} \langle \Pi_z \rangle \, dS$$

$$= \langle \overline{\Pi_z} \rangle \, (2a)^2$$

valeur moyenne
- dans le temps
- sur la section

$$= 2\,\varepsilon_0 c E_0^2 \sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2} \;\; \frac{1}{2} \;\; \overbrace{4a^2}^{S}$$

$$\boxed{P = \varepsilon_0 c E_0^2 \sqrt{1-\left(\frac{\lambda_0}{4a}\right)^2} \; S}$$

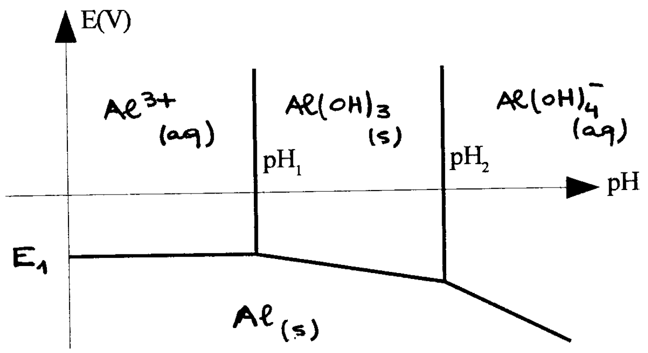
Aluminium

1)

	n.o. Al
$Al_{(s)}$	: 0
$Al^{3+}_{(aq)}$	: III
$Al(OH)_{3\,(s)}$	: III
$Al(OH)^-_{4\,(aq)}$	: III

---

2)



- pour les espèces solubles $Al^{3+}_{(aq)}$ et $Al(OH)^-_{4\,(aq)}$ il s'agit de domaines de <u>prédominance</u>
- pour les espèces solides $Al_{(s)}$ et $Al(OH)_{3\,(s)}$ il s'agit de domaines d'<u>existence</u> (voir remarque complémentaire à la fin du corrigé)

---

3) → Le diagramme étant fait pour $c = 10^{-6}$ mol L^{-1}, le résultat est donné par le diagramme

$$\boxed{\text{précipité pour } pH_1 < pH < pH_2}$$

→ $Al(OH)_{3\,(s)}$ est un ampholyte puisque

- il joue le rôle de base dans le couple acide base $Al^{3+}_{(aq)} / Al(OH)_{3\,(s)}$

• il joue le rôle d'acide dans le couple acide base
$Al(OH)_{3\,(s)} / Al(OH)_4^-$

→ réactions :

$Al(OH)_3$ est une base et réagit avec H_3O^+ si on acidifie

$$Al(OH)_3 + 3H^+ = Al^{3+} + 3H_2O$$

$$\boxed{Al(OH)_{3(s)} + 3H_3O^+ = Al^{3+}_{(aq)} + 6H_2O}$$

$Al(OH)_3$ est un acide et réagit avec HO^- si on basifie

$$Al(OH)_3 + H_2O = Al(OH)_4^- + H^+$$

la réaction est à écrire en milieu basique

$$Al(OH)_3 + H_2O + HO^- = Al(OH)_4^- + H_2O$$

finalement :

$$\boxed{Al(OH)_{3\,(s)} + HO^- = Al(OH)_4^-}$$

---

4) frontière $Al^{3+}_{(aq)} / Al_{(s)}$

demi réaction correspondante :

$$\boxed{Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- = Al(s)}$$

$$E = E^\circ_{Al^{3+}/Al} + \frac{0{,}06}{3}\log[Al^{3+}]$$

→ $E_{\text{frontière}} = E^\circ_{Al^{3+}/Al} - 0{,}02\ pc$

donc :

$$\boxed{E^\circ_{Al^{3+}_{(aq)}/Al(s)} = E_1 + 0{,}02\ pc}$$

A.N. $= -1{,}79 + 0{,}02 \times 6$

$$\boxed{E^\circ_{Al^{3+}_{(aq)}/Al(s)} = -1{,}67\ V}$$

---

5) frontière $Al^{3+}_{(aq)} / Al(OH)_{3\,(s)}$

réaction dont la constante est égale au produit de solubilité :

$$\boxed{Al(OH)_{3\,(s)} = Al^{3+}_{(aq)} + 3\,HO^-}$$

$$K_s = [Al^{3+}]\,\frac{K_e^3}{h^3}$$

$$pK_s = p[Al^{3+}] + 3\,pK_e - 3\,pH$$

$\rightarrow$ A la frontière $[Al^{3+}] = c$ et $pH = pH_1$

$$\boxed{pK_s = pc + 3\,pK_e - 3\,pH_1}$$

A.N.

$$= 6 + 3\times 14 - 3\times 4{,}7$$

$$\boxed{pK_s = 33{,}9}$$

6) frontière $Al(OH)_{3\,(s)}\ /\ Al(OH)_4^-{}_{(aq)}$

réaction envisagée

$$\boxed{Al(OH)_{3\,(s)} + HO^- = Al(OH)_4^-{}_{(aq)}}$$

de constante :

$$K = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[HO^-]} = \frac{[Al(OH)_4^-]\,h}{K_e}$$

avec de plus :

$$K_s = [Al^{3+}][HO^-]^3$$

(présence du précipité)

$$\beta_4 = \frac{[Al(OH)_4^-]}{[Al^{3+}][HO^-]^4}$$

$$\boxed{K = K_s\,\beta_4}$$

donc

$$K_s\,\beta_4 = \frac{[Al(OH)_4^-]\,h}{K_e}$$

$$\log\beta_4 = pK_s + pK_e - pH - p[Al(OH)_4^-]$$

$\rightarrow$ A la frontière $[Al(OH)_4^-] = c$ et $pH = pH_2$

$$\boxed{\log\beta_4 = pK_s + pK_e - pH_2 - pc}$$

A.N. $= 33{,}9 + 14 - 8{,}7 - 6$

$$\boxed{\log \beta_4 = 33{,}2}$$

$$\beta_4 = 10^{33{,}2}$$

---

7) Pentes :

Al^{3+}/Al : $\boxed{\text{pente} : 0}$

$Al(OH)_3/Al$: demi réaction : $Al(OH)_3 + 3e^- + 3H^+ = Al + 3H_2O$

dans la loi de Nernst : $\frac{0{,}06}{3} \log [H^+]^3$

$= \underline{-0{,}06\ pH}$

$\boxed{\text{pente} : -0{,}06}$

$Al(OH)_4^-/Al$: demi réaction : $Al(OH)_4^- + 3e^- + 4H^+ = Al + 4H_2O$

dans la loi de Nernst : $\frac{0{,}06}{3} \log [H^+]^4$

$= \underline{-0{,}08\ pH}$

$\boxed{\text{pente} : -0{,}08}$

---

8) → Al soluble existe sous forme Al^{3+} et sous forme $Al(OH)_4^-$ (chacune ne contenant qu'un seul Al) d'où

$$\boxed{s = 1\,[Al^{3+}] + 1\,[Al(OH)_4^-]}$$

$$\boxed{s = \frac{K_s}{K_e^3} h^3 + K_s K_e \beta_4 \frac{1}{h}}$$

→ on simplifie pour <u>ne considérer que la forme prédominante</u>

$\underline{[Al^{3+}] > [Al(OH)_4^-]}$ si $\frac{K_s}{K_e^3} h^3 > K_s K_e \beta_4 \frac{1}{h}$

$$h^4 > K_e^4 \beta_4$$

$$pH < pK_e - \frac{1}{4} \log \beta_4$$

$$pH < 14 - \frac{1}{4}\, 33{,}2$$

$$\underline{pH < 5{,}7}$$

alors $\quad s \simeq \dfrac{K_s\, h^3}{K_e^3}$

$$\boxed{\log s = 3\, pK_e - pK_s - 3\, pH}$$

$$= 3 \times 14 - 33{,}9 - 3\, pH$$

$$\boxed{\log s = 8{,}1 - 3\, pH}$$

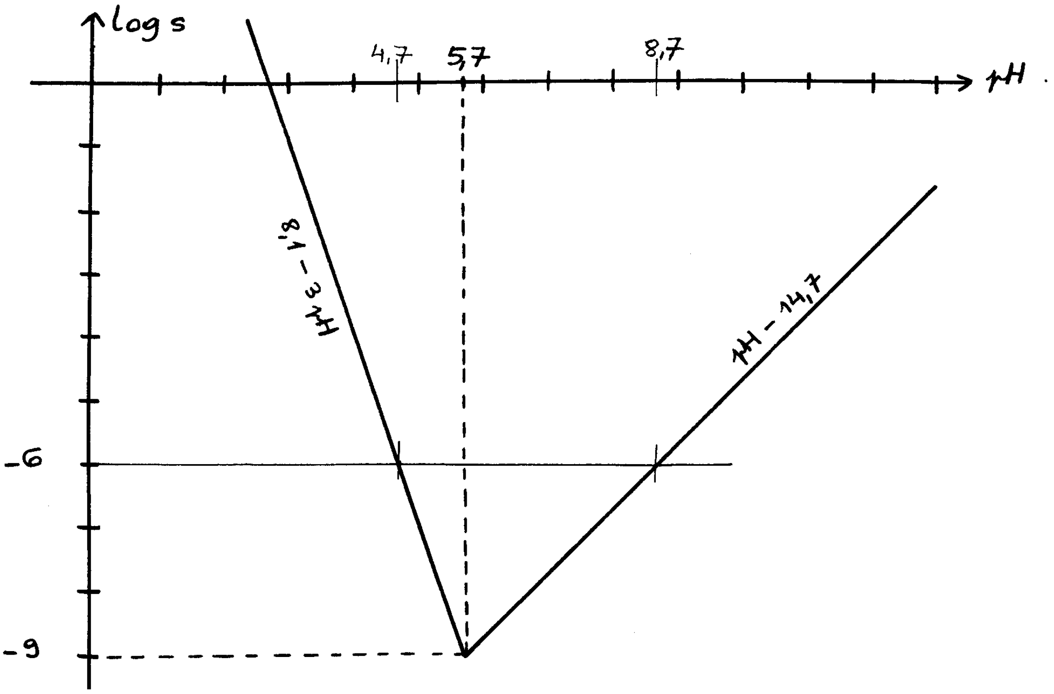
$\underline{[Al(OH)_4^-] > [Al^{3+}]}$ si $\underline{pH > 5{,}7}$

alors $\quad s \simeq \dfrac{K_s\, K_e\, \beta_4}{h}$

$$\boxed{\log s = pH - pK_s - pK_e + \log \beta_4}$$

$$= pH - 33{,}9 - 14 + 33{,}2$$

$$\boxed{\log s = pH - 14{,}7}$$



Avec cette approximation, la solubilité minimale est

$$\boxed{s_{MIN} = 10^{-9}\ mol\ L^{-1} \quad \text{pour } pH = 5{,}7}$$

remarque : pour $s = 10^{-6}$, on retrouve les valeurs pH_1 et pH_2

---

9) Diagramme potentiel – pH pour l'eau

$O_{2\,(g)} / H_2O$

$$\boxed{4\,H^+ + O_{2(g)} + 4e^- = 2\,H_2O}$$

$$E = 1{,}23 + \frac{0{,}06}{4}\log[H^+]^4 + \frac{0{,}06}{4}\log\frac{P_{O_2}}{P^o}$$

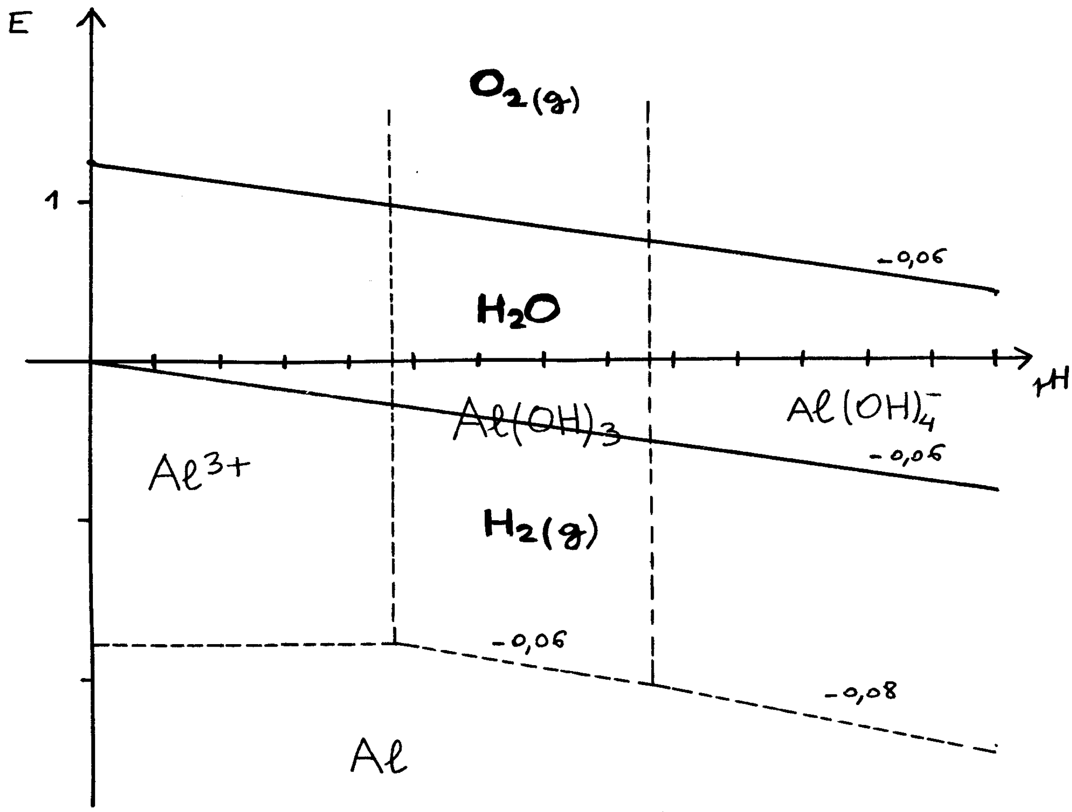
$$\boxed{E_{\text{frontière}} = 1{,}23 - 0{,}06\ pH}$$

$H^+ / H_{2(g)}$

$$\boxed{2H^+ + 2e^- = H_{2(g)}}$$

$$E = \frac{0{,}06}{2}\log[H^+]^2 - \frac{0{,}06}{2}\log\frac{P_{H_2}}{P^o}$$

$$\boxed{E_{\text{frontière}} = -0{,}06\ pH}$$



---

10) → <u>Al et H_2O n'ont pas de domaine commun.</u>

Al est donc attaqué par H_2O et n'est pas un métal noble

→ domaine $Al_{(s)}$: immunité
domaines Al^{3+} et $Al(OH)_4^-$ (aq) : corrosion
domaine $Al(OH)_3$ (s) : passivité.

---

11) → A l'air ambiant, $Al_{(s)}$ se recouvre d'une couche de $Al_2O_3(s)$ qui protège l'aluminium de l'attaque ultérieure (passivation)

→ La couche d'$Al_2O_3(s)$ se dissout en milieu suffisamment acide ou suffisamment basique et donc Al est alors attaqué.

→ L'aluminium en poudre est plus réactif : la surface à protéger est plus élevée, Al_2O_3 ne se fixe pas suffisamment ?

---

12) réaction en milieu fortement acide :

$$\left.\begin{array}{lcl} 2H^+ + 2e^- & = & H_2 \\ Al^{3+} + 3e^- & = & Al \end{array}\right\}$$

$$2\,Al + 6\,H^+ = 2\,Al^{3+} + 3\,H_2$$

(1) $$\boxed{2\,Al_{(s)} + 6\,H_3O^+ = 2\,Al^{3+} + 3\,H_{2(g)} + 6\,H_2O}$$

réaction en milieu fortement basique :

$$\left.\begin{array}{lcl} 2H^+ + 2e^- & = & H_2 \\ Al(OH)_4^- + 4H^+ + 3e^- & = & Al + 4\,H_2O \end{array}\right\}$$

$$2\,Al + 8\,H_2O \cancel{+6H^+} = 2\,Al(OH)_4^- + \underset{2H^+}{\cancel{8H^+}} + 3\,H_2$$

(2) $$\boxed{2Al(s) + 6\,H_2O + 2HO^- = 2Al(OH)_4^- + 3\,H_2(g)}$$

détermination de la constante de réaction de (1)

$$\log K^\circ = \frac{n}{0{,}06}\left(E^\circ_D - E^\circ_G\right)$$

$$\log K_1^\circ = \frac{6}{0{,}06}\left(E^\circ_{H^+/H_2} - E^\circ_{Al^{3+}/Al}\right)$$

$$= \frac{6}{0{,}06}\left(0 - (-1{,}67)\right)$$

$$\boxed{K_1^\circ = 10^{167}}$$

(réaction "totale")

---

13) On note $[Al(aq)] = c$

Pour la réaction d'ordre 1 :

$$v = -\frac{dc}{dt} = k\,c$$

$$-\int_{c_0}^{c}\frac{dc'}{c'} = k\int_0^t dt$$

$$\boxed{\ln\frac{c_0}{c} = k\,t}$$

---

14) $$\ln c_0 - \ln c = k\,t$$

$$\boxed{\ln c = -k\,t + \ln c_0}$$

On porte en x : t

en y : $\ln c$

La regression linéaire donne

$$y = a\,x + b$$

$$a = -0{,}00431$$

$$b = -2{,}906584$$

(corrélation et R^2 très proches de 1 en valeur absolue)

<u>La visualisation</u> des points expérimentaux et de la droite modèle montre que l'accord avec le modèle est de bonne qualité.

$$\boxed{k = 0{,}00431 \ h^{-1}}$$

---

15) En $t = t_{1/2}$

$$c = c_0 - \frac{c_0}{2} = \frac{c_0}{2}$$

$$\ln \frac{c_0}{c_0/2} = k\, t_{1/2} \quad \text{soit :}$$

$$\boxed{t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}}$$

A.N. $$= \frac{0{,}693}{0{,}00431}$$

$$\boxed{t_{1/2} = 161\,h}$$

---

16) k devrait garder la même valeur numérique.

L'ordre global de la réaction ne vaut pas 1
