

DS SCIENCES PHYSIQUES MATHSPÉ

calculatrice: autorisée

durée: 4 heures

Sujet

<u>Approche du filtrage optique</u>	2
I. <u>Interférence de deux ondes monochromatiques, planes</u>	2
II. <u>Réseau sinusoïdal d'amplitude</u>	2
III. <u>Figure de diffraction</u>	3
IV. <u>Montage 4 f</u>	4
V. <u>Calcul très simplifié</u>	5
<u>Le dichlore en phase aqueuse</u>	6
I. <u>Généralités</u>	6
II. <u>Dissolution du dichlore dans l'eau</u>	6
III. <u>Acidité de la solution d'eau de chlore</u>	7
IV. <u>Précipitation du chlorure d'argent</u>	7
V. <u>Destruction du dichlore</u>	8
VI. <u>Cinétique de dismutation de l'hypochlorite</u>	8
<u>Détente isotherme d'un mélange de deux corps purs</u>	10
I. <u>Corps pur eau (sans diazote)</u>	10
II. <u>Transformation d'un mélange diazote-eau</u>	11
A. <u>État initial de la transformation</u>	11
B. <u>État final de la transformation</u>	11
C. <u>Étude de la transformation</u>	11

Approche du filtrage optique

Les ondes monochromatiques sont écrites sous forme complexe en $\exp(-i\omega t)$. On respectera les notations du texte, on n'utilisera donc pas la notation *sinc*.

I. Interférence de deux ondes monochromatiques, planes

On réalise, dans l'air, l'interférence de deux ondes monochromatiques, planes, cohérentes, de même amplitude A_0 et de même phase nulle en O (*Figure 1*) ; la première, de direction Oz , notée $\underline{\Psi}_1 = A_0 \exp -i(\omega t - kz)$ tombe normalement sur un écran d'observation Oxy et la seconde fait l'angle $\theta_0 = 3^\circ$ avec la direction de la première. La longueur d'onde commune est $\lambda = 632,8 \text{ nm}$.

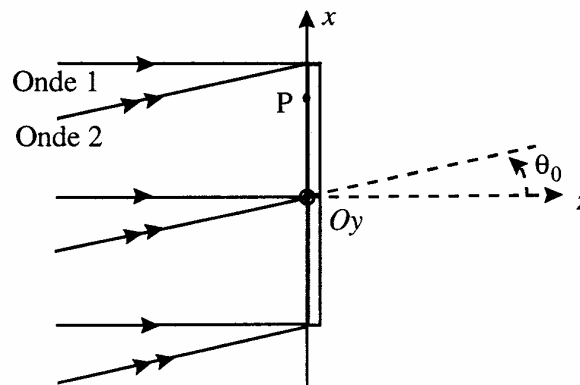


Figure 1

1. Écrire les expressions des amplitudes complexes $\underline{\Psi}_1(P)$ et $\underline{\Psi}_2(P)$ des deux ondes en un point P du plan Oxy .
2. En déduire la répartition de l'éclairement dans ce plan, la géométrie des franges d'interférence et la valeur de l'interfrange en fonction de λ et de θ_0 . Calculer l'interfrange en microns.
3. Sous quel angle, en minute d'arc, un observateur voit-il une distance égale à l'interfrange, lorsqu'il est placé à une distance de 25 cm (punctum proximum ou distance minimale de vision distincte d'un œil normal) du plan Oxy ? Commenter. On rappelle que le pouvoir de résolution de l'œil est de l'ordre de 1 minute d'arc.

II. Réseau sinusoïdal d'amplitude

La répartition de l'éclairement $I(P)$ dans le plan Oxy , obtenu précédemment par interférence entre les deux ondes planes, peut se mettre sous la forme : $I(x) = \frac{I(x=0)}{2} [1 + \cos(2\pi u_0 x)]$.

4. Exprimer $I(x=0)$. Exprimer u_0 en fonction de λ et θ_0 . Préciser la dimension de u_0 et calculer sa valeur numérique.

Il est possible d'obtenir, à partir de cet éclairage, une plaque photographique de transmittance :

$$t(x) = \frac{1 + \cos(2\pi u_0 x)}{2} \quad \text{pour } -\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2} \quad \text{et :}$$

$$t(x) = 0 \quad \text{pour } x \leq -\frac{L}{2} \quad \text{et } x \geq \frac{L}{2} .$$

On réalise ainsi un réseau sinusoïdal par transmission de largeur L avec $L = 2 \text{ mm}$.

5. Représenter l'allure de $t(x)$

- d'une part pour l' *objet 1* : une fente parfaitement transparente de largeur L ($-\frac{L}{2} \leq x \leq \frac{L}{2}$)
- d'autre part pour l' *objet 2* : le réseau sinusoïdal étudié.

6. On pose $u_1 = 1/L$. Calculer u_1 et comparer les valeurs numériques de u_1 et u_0 .

7. On appelle spectre spatial de $t(x)$, noté $\hat{t}(u)$ et lu « t chapeau de u », la quantité suivante, a priori complexe:

$$\hat{t}(u) = \int_{-\infty}^{+\infty} t(x) \exp(-i2\pi u x) dx .$$

$$\text{On définit ici } \hat{t}_L(u) = \frac{\sin(\pi u L)}{(\pi u L)} .$$

- Déterminer l'expression de $\hat{t}(u)$ pour l' *objet 1* : la fente de largeur L .
 - Déterminer $\hat{t}(u)$ pour l' *objet 2* : le réseau sinusoïdal de largeur L et montrer qu'il se met sous la forme suivante : $\hat{t}(u) = \alpha_0 \hat{t}_L(u) + \alpha_1 \hat{t}_L(u - u_0) + \alpha_{-1} \hat{t}_L(u + u_0)$. Déterminer en fonction de L les trois coefficients α_0 , α_1 , α_{-1} .
8. Ici, $\hat{t}(u)$ est réel. Représenter l'allure de $\hat{t}(u)$ en fonction de u en indiquant les abscisses des points particuliers (écrire les abscisses en fonction de u_0 et u_1) et en précisant l'ordonnée du maximum.
- D'une part pour l' *objet 1* : la fente de largeur L .
 - D'autre part pour l' *objet 2* : le réseau sinusoïdal de largeur L .

III. Figure de diffraction

On éclaire le réseau sous incidence normale, avec une onde monochromatique plane, et on étudie la diffraction à l'infini dans la direction faisant un angle θ avec l'axe Oz . L'étude des phénomènes se fait uniquement dans le plan Oxz . On désigne par O le centre de la pupille diffractante.

9. Rappeler le principe de Huygens Fresnel permettant de calculer l'amplitude diffractée.

10. Justifier, avec précision, l'expression de l'amplitude de l'onde diffractée dans la direction θ . Vérifier qu'à une constante multiplicative près, on puisse écrire pour l'onde diffractée, en se

plaçant désormais dans le cadre de l'approximation des petits angles, en fonction de $u = \frac{\theta}{\lambda}$, $\Psi(u) = \hat{t}(u)$.

11. On se place ici dans le cas de la diffraction par l'objet 1. Déterminer l'expression de l'éclairement $I(u)$, diffracté à l'infini en notant $I_{fente}(u=0) = I_0$ et en utilisant la fonction \hat{t}_L . Représenter l'allure de $\frac{I(u)}{I_0}$ en fonction de u .

12. On étudie la diffraction par l'objet 2. Montrer, moyennant une approximation évidente, que l'éclairement $I(u)$ est la somme de trois termes, les autres étant négligeables. Déterminer l'expression de l'éclairement $I(u)$ en utilisant la fonction \hat{t}_L . En déduire que l'on observe trois tâches disjointes, très petites, centrées en trois points M_0 , M_1 (d'abscisse positive), M_{-1} (d'abscisse négative). Représenter l'allure de $\frac{I(u)}{I_0}$ en fonction de u . Préciser numériquement la position u des trois pics principaux obtenus ainsi que la hauteur $\frac{I}{I_0}$ et la largeur à la base Δu de chacun des pics.

IV. Montage 4 f

Le montage 4f classiquement utilisé est le suivant: une source ponctuelle, monochromatique, de longueur d'onde $\lambda = 632,8 \text{ nm}$, est placée au foyer objet d'une lentille mince collimatrice L et permet d'éclairer suivant l'axe z , sous incidence normale, tout le montage par une onde plane. Cette onde permet d'éclairer un objet placé dans le plan focal objet noté Π_O d'une lentille convergente L_1 de focale f' . Le plan focal image de L_1 est confondu avec le plan focal objet d'une lentille convergente L_2 de même focale f' . Ce plan est appelé plan de Fourier Π_F . Le plan focal image de L_2 est désigné par Π_I .

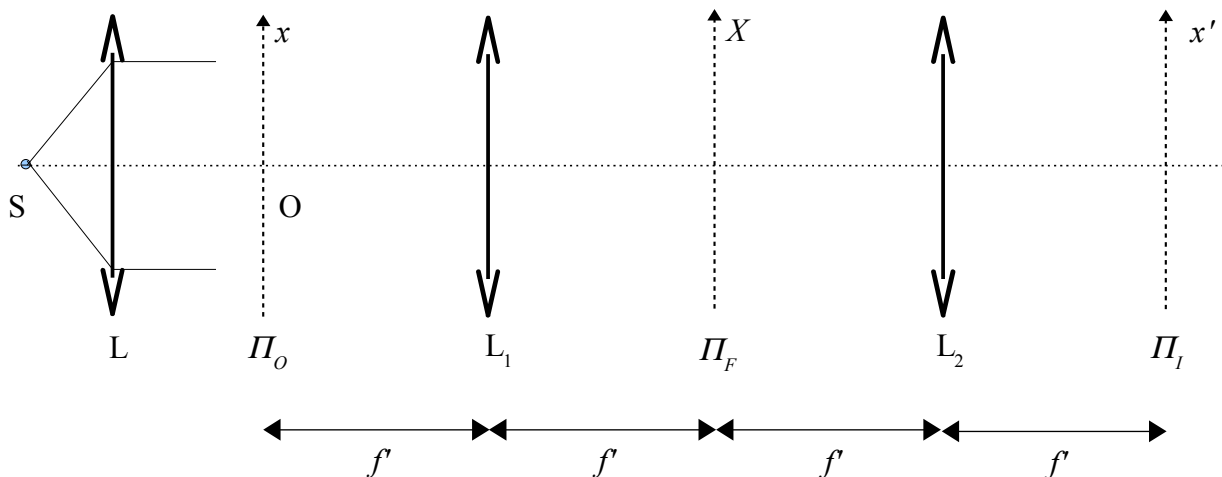


Figure 2

L'étude des phénomènes se fait uniquement dans le plan Oxz

13. On néglige toute diffraction apportée par la monture des lentilles (on fait d'une certaine façon

comme si les lentilles étaient infinies) et on n'a rien placé dans le plan objet Π_O . Les résultats sont alors ceux prévus par l'optique géométrique. Que voit-on dans le plan Π_F ? Que voit-on dans le plan Π_I ?

14. On place un objet de transmittance $t(x)$ dans le plan Π_O . Cet objet est donc éclairé en éclairage dit cohérent. Justifier cette expression.

15. Si on néglige toute diffraction apportée par la monture des lentilles, alors, dans le plan image conjugué de l'objet pour le système $[L_1, L_2]$ les résultats sont ceux prévus par l'optique géométrique. Tracer la marche d'un faisceau de lumière issu d'un point P de l'objet. En déduire la position de l'image P' donnée par le système $[L_1, L_2]$ et démontrer la valeur du grandissement. Par contre, dans quel plan, observe-t-on la figure de diffraction à l'infini de l'objet?

16. Que voit-on? Préciser les positions...etc

- On place l' *objet 1* dans le plan Π_O . Que voit-on dans le plan Π_F ? Que voit-on dans le plan Π_I ?
- On place l' *objet 2* dans le plan Π_O . Que voit-on dans le plan Π_F ? Que voit-on dans le plan Π_I ?
- On place l' *objet 2* dans le plan Π_O . Justifier que l'on puisse alors placer un cache dans le plan Π_F de telle façon que l'on n'observe plus dans le plan image la structure périodique du réseau sinusoïdal. Préciser.

V. Calcul très simplifié

On admet (**pour simplifier**) dans la suite du problème que les caractéristiques du système optique nous permettent de considérer que le champ dans le plan Π_F est équivalent au champ émis par des sources ponctuelles cohérentes situées aux points M_0 , M_1 , M_{-1} et émettant des amplitudes complexes proportionnelles à α_0 , α_1 et α_{-1} . On va agir sur l'image en diaphragmant au niveau du plan Π_F .

17. On place dans le plan Π_F un diaphragme ne laissant passer que le maximum situé en M_0 . Que devient l'intensité $I(x')$ dans le plan Π_I . En quoi le résultat obtenu est-il approché?

18. On place dans le plan Π_F un diaphragme ne laissant passer que les deux maxima situés en M_1 et M_{-1} . Exprimer et représenter l'intensité $I(x')$ résultante de l'action de ces deux sources. Montrer que la figure observée est en quelque sorte un réseau de pas moitié de celui du réseau initial. Quel serait l'objet ou *objet 3* qui placé dans le plan Π_O eût donné cette figure dans le plan Π_I .

Le dichlore en phase aqueuse

Les expériences citées sont réalisées à la température de 25°C .

Données :

- Constante des gaz parfaits: $R=8,31\text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Couple acide-base $\text{HClO}_{(aq)}/\text{ClO}^-_{(aq)}$: $pK_a=7,5$
- Produit ionique de l'eau: $K_e=10^{-14}$
- Température absolue: $T(\text{K})=\theta(^{\circ}\text{C})+273,15$
- Potentiels chimiques standard μ° à 25°C :

	$\text{Cl}^-_{(aq)}$	$\text{Cl}_{2(aq)}$	$\text{Cl}_{2(g)}$	$\text{HClO}_{(aq)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(l)}$	$\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$	$\text{Ag}^+_{(aq)}$	$\text{AgCl}_{(s)}$
$\mu^\circ/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-131,3	+6,9	0	-80,9	-237,2	-237,2	+77,1	-109,8

(remarquer que pour des raisons de convention, on doit poser $\mu^\circ(\text{H}^+)=0$, on obtient alors l'égalité des potentiels chimiques pour $\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ et $\text{H}_3\text{O}^+_{(aq)}$)

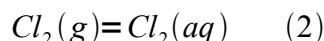
I. Généralités

1. Sous quelles formes, en ne tenant compte que des données précédentes, l'élément chlore peut-il a priori exister en solution dans l'eau. Indiquer pour chacune de ces espèces le nombre d'oxydation du chlore.
2. On considère l'acide hypochloreux $\text{HClO}_{(aq)}$ en solution. Écrire l'équilibre chimique acido-basique: *réaction 1* . Indiquer les domaines de prédominance pour les différentes formes. Justifier.
3. Application numérique: calculer $\frac{[\text{ClO}^-_{(aq)}]}{[\text{HClO}_{(aq)}]}$ à $\text{pH}=1,5$.

II. Dissolution du dichlore dans l'eau

Le dichlore Cl_2 est un gaz relativement peu soluble dans l'eau. Pour évaluer sa solubilité, on fait barboter du dichlore gazeux sous la pression $P(\text{Cl}_2)=1\text{ bar}$ dans un volume $V=100\text{ mL}$ d'eau pure, suffisamment longtemps pour que l'équilibre entre les phases aqueuse et gazeuse soit considéré comme atteint.

L'équation chimique de la réaction *réaction 2* de dissolution du dichlore gazeux dans l'eau est:



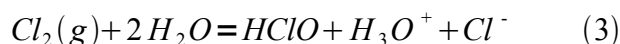
4. Exprimer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_2$ de la *réaction 2* en fonction des potentiels

chimiques μ° des deux constituants $Cl_2(g)$ et $Cl_2(aq)$. Application numérique.

5. En déduire la constante thermodynamique d'équilibre K°_2 de cette réaction à $25^\circ C$. Application numérique.
6. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de $P(Cl_2)$ et de la concentration $[Cl_2(aq)]$.
7. Calculer la concentration $[Cl_2(aq)]$ du dichlore dissous en équilibre avec la phase gazeuse.
8. Quelle quantité de matière n de dichlore gazeux a-t-on dissous dans le volume V d'eau pure du fait du bilan (2).

III. Acidité de la solution d'eau de chlore

On observe que la solution d'eau de chlore obtenue ci-dessus est très acide. Cette acidité est due à la réaction *réaction 3* de dismutation du dichlore dans l'eau :



9. En quoi cette réaction est-elle une réaction de dismutation?
10. Calculer l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ_3$ de la *réaction 3* et la constante d'équilibre K°_3 correspondante.
11. Calculer les concentrations des espèces chimiques formées par cette dismutation, en supposant toujours que l'équilibre de dissolution (2) du dichlore est installé.
12. En déduire le pH de l'eau de chlore.
13. Quelle quantité de matière n' de dichlore gazeux a-t-on dissous dans le volume V d'eau pure du fait du seul bilan (3)?
14. En tenant compte de la *réaction 2* et de la *réaction 3*, sous quelles formes le dichlore s'est-il dissous. Calculer la solubilité s en $mol L^{-1}$ du dichlore gazeux dans l'eau en tenant compte de ces deux réactions.
15. De quelle espèce chimique en solution, contenant l'élément chlore n'a-t-on pas tenu compte pour déterminer la solubilité en dichlore dans l'eau? Justifier cette approximation.

IV. Précipitation du chlorure d'argent

On dispose maintenant d'un volume $V'=1,0 L$ d'une solution aqueuse S' de nitrate d'argent Ag^+ , NO_3^- à $0,1 mol.L^{-1}$ dans laquelle on fait barboter du $Cl_2(g)$ sous la pression $P(Cl_2)=1 bar$. On observe la formation d'un précipité blanc.

16. Écrire la réaction *réaction 4* dont la constante correspond au produit de solubilité K_S du chlorure d'argent. Calculer K_S .
17. Écrire le bilan de la réaction observée *réaction 5*. Exprimer $\Delta_r G^\circ_5$ en fonction $\Delta_r G^\circ_4$ et $\Delta_r G^\circ_3$. En déduire sa constante d'équilibre K°_5 en fonction de K_S et K°_3 . Application numérique: calculer K°_5 . Que peut-on déduire de cette valeur numérique.

18. Calculer les concentrations à l'équilibre des espèces chimiques en solution contenant l'élément chlore.

V. Destruction du dichlore

On dispose enfin d'une solution d'hydroxyde de sodium dans laquelle le dichlore gazeux se dismute en formant de l'eau de Javel dont l'espèce réactive est l'ion hypochlorite ClO^- .

19. Écrire l'équation bilan de la *réaction 6* de cette dismutation en milieu basique.

20. Calculer sa constante d'équilibre K°_6 . En déduire un procédé simple de destruction du dichlore.

VI. Cinétique de dismutation de l'hypochlorite

En milieu basique et à température suffisante, on observe la dismutation non inversable de l'ion hypochlorite suivant le bilan:



21. Donner la structure de Lewis de l'ion hypochlorite ClO^- . Les numéros atomiques sont : $Z(O)=8$ et $Z(Cl)=17$

22. Donner la structure de Lewis et la géométrie de l'ion chlorate ClO_3^- . L'atome central est le chlore. (*Choisir la forme mésomère qui respecte la règle de l'octet au moins pour O, qui limite le nombre de charges formelles et qui respecte les électronégativités*).

On réalise deux expériences à $\theta=60^\circ C$, à des pH différents et pour des concentrations initiales différentes en hypochlorite notées $[ClO^-]_{0,1}$ et $[ClO^-]_{0,2}$. Pour chacune d'elles, on suit l'évolution de la concentration en ions hypochlorite en fonction du temps t .

Première expérience

$$[ClO^-]_{0,1} = 1,27 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ et } [OH^-]_{0,1} = 0,260 \text{ mol} \cdot L^{-1} :$$

$10^{-3} \times t$ en s	0	1	3	10	20	40	100
$10^3 \times [ClO^-]$ en $\text{mol} \cdot L^{-1}$	12,7	12,2	11,3	8,9	6,9	4,7	2,4

Deuxième expérience

$$[ClO^-]_{0,2} = 2,71 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ et } [OH^-]_{0,2} = 0,495 \text{ mol} \cdot L^{-1} :$$

$10^{-3} \times t$ en s	0	2	10	20	30	50	100
$10^3 \times [ClO^-]$ en $\text{mol} \cdot L^{-1}$	27,1	23	14,3	9,7	7,4	5,0	2,7

23. En supposant une loi de vitesse, pour la vitesse de la réaction, de la forme $v = k[OH^-]^p[ClO^-]^q$, montrer que les deux séries de mesures sont compatibles avec un ordre partiel $q=2$.

24. Déterminer l'ordre partiel p .

25. En déduire la valeur de la constante de vitesse de la réaction k à la température de l'expérience.

Détente isotherme d'un mélange de deux corps purs

On considère une transformation isotherme réversible (grâce à un thermostat imposant une température constante $T_o=333\text{ K}$) d'un système fermé, de volume variable et constitué d'un mélange de deux corps purs : diazote N_2 et eau H_2O .

Hypothèses:

- le diazote N_2 demeure à l'état gazeux ;
- la phase vapeur, constituée de diazote et de vapeur d'eau, se comporte comme un mélange idéal de gaz parfaits avec pour la pression totale $P_{tot}=P_{N_2}+P_{H_2O}$;
- le volume de la phase liquide est négligé devant le volume de la phase vapeur.

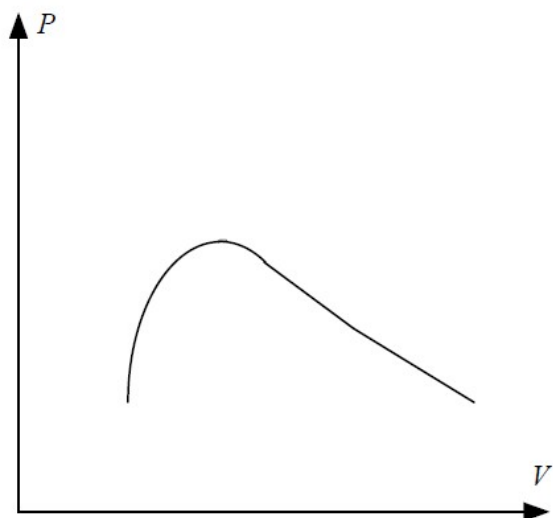
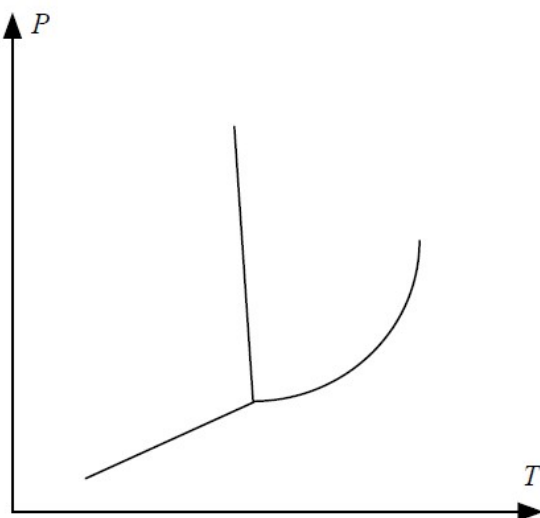
Données :

- $P^*_{(H_2O;T_o=333K)}=2,00 \times 10^4\text{ Pa}$: pression de vapeur saturante de l'eau à T_o ;
- $\Delta_{vap}H_{(H_2O;T_o=333K)}=4,25 \times 10^4\text{ J.mol}^{-1}$: chaleur latente molaire de vaporisation de l'eau à T_o ;
- $R=8,31\text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$: constante du gaz parfait.

I. Corps pur eau (sans diazote)

Une quantité $n_E=3,00 \times 10^{-1}\text{ mol}$ d'eau pure (sans diazote) est envisagée, à $T_o=333\text{ K}$, à l'état de vapeur tout juste saturante (avec une seule goutte de rosée) [état(0)].

1. Donner la pression $P_{E,0}$ de l'eau correspondant à cet état d'équilibre.
2. En déduire la valeur numérique du volume V_0 occupé par l'eau dans ces conditions.



3. Les diagrammes $P=f(T)$ et $P=f(V)$, représentés sur la figure, sont les diagrammes simplifiés, mais non annotés, du corps pur H_2O . Recopier sommairement ces deux diagrammes, les compléter et positionner le point représentatif du corps pur, dans l'état(0), sur chacun des deux diagrammes.
4. À température $T_o=333K$ constante et de manière réversible, le volume du système précédent est réduit de moitié ($V_{final}=V_o/2$): calculer le travail W reçu (ou mis en jeu) par le corps pur eau au cours de cette évolution.

II. Transformation d'un mélange diazote-eau

A. État initial de la transformation

À la quantité $n_E=3,00 \times 10^{-1} mol$ d'eau précédente est ajoutée la quantité $n_N=1,00 \times 10^{-1} mol$ de diazote N_2 . La pression totale initiale du mélange est $P_{tot,1}=3,00 \times 10^4 Pa$, pour un nouveau volume V_1 [état(1)].

5. Déterminer si, dans l'état(1), l'eau est sous forme de vapeur sèche ou de vapeur saturante.
6. Déterminer la pression partielle $P_{N,1}$ du diazote N_2 dans cet état initial.
7. En déduire le volume initial V_1 du mélange.
8. Préciser la composition, en quantités de matière ($n_{E,liq,1}$ et $n_{E,vap,1}$), de l'eau dans l'état(1).

B. État final de la transformation

Le mélange subit une détente isotherme réversible jusqu'à l'état(2) pour lequel la pression totale est $P_{tot,2}=2,00 \times 10^4 Pa$.

9. Déterminer si, dans l'état(2), l'eau est sous forme de vapeur sèche ou de vapeur saturante.
10. Déterminer la pression partielle $P_{N,2}$ du diazote dans cet état final.
11. En déduire le volume final V_2 du mélange.
12. Préciser la composition, en quantités de matière ($n_{E,liq,2}$ et $n_{E,vap,2}$), de l'eau dans l'état(2).

C. Étude de la transformation (1)→(2)

13. Calculer le travail W mis en jeu par le système au cours de cette évolution.

Réponses

Approche du filtrage optique

$$1) \quad \underline{\Psi}_1(P) = A_0 \exp -i(\omega t - \vec{k}_1 \cdot \vec{OP} - \varphi_1(t))$$

0	x
0	y
k	0

} nul

$\underline{\Psi}_1(P) = A_0 \exp(-i\omega t)$ (Pour l'amplitude complexe, ne pas écrire le $\exp(-i\omega t)$)

$$\underline{\Psi}_2(P) = A_0 \exp -i(\omega t - \vec{k}_2 \cdot \vec{OP} - \varphi_2(t))$$

$k \sin \theta_0$	x
0	y
$k \cos \theta_0$	0

} nul

$\underline{\Psi}_2(P) = A_0 \exp -i(\omega t - kx \sin \theta_0)$ avec $k = \frac{2\pi}{\lambda}$

$$2) \rightarrow \underline{\Psi}(P) = \underline{\Psi}_1(P) + \underline{\Psi}_2(P)$$

$$I(P) = \underline{\Psi}(P) \underline{\Psi}^*(P)$$

$$= [\underline{\Psi}_1(P) + \underline{\Psi}_2(P)] [\underline{\Psi}_1(P) + \underline{\Psi}_2(P)]^*$$

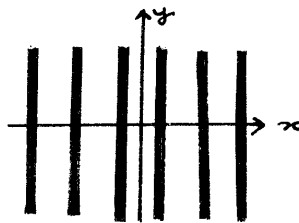
$$= \underline{\Psi}_1(P) \underline{\Psi}_1^*(P) + \underline{\Psi}_2(P) \underline{\Psi}_2^*(P) + (\underline{\Psi}_1(P) \underline{\Psi}_2^*(P) + \underline{\Psi}_1^*(P) \underline{\Psi}_2(P))$$

$$= A_0^2 + A_0^2 + 2A_0^2 \cos(kx \sin \theta_0)$$

$I(x, y, \theta) = 2A_0^2 (1 + \cos(kx \sin \theta_0))$

\rightarrow I est une fonction de x et ne dépend pas de y

Les franges sont parallèles à l'axe y et sont donc rigoureusement rectilignes



\rightarrow L'interfrange est la période de I(x) donc

$$k i \sin \theta_0 = 2\pi$$

$$i = \frac{2\pi}{k \sin \theta_0}$$

$i = \frac{\lambda}{\sin \theta_0}$

\rightarrow application numérique :

$$i = \frac{632,8 \cdot 10^{-9}}{\sin(3^\circ)}$$

$$i = 12,1 \cdot 10^{-6} \text{ m}$$

3) A la distance minimale de vision distincte, on voit l'interfrange sous l'angle :

$$\alpha = \tan(\alpha) = \frac{i}{d_m}$$

A.N.

$$\alpha = \frac{12,1 \cdot 10^{-6}}{0,25}$$

$$\alpha = 48 \cdot 10^{-6} \text{ rad}$$

$$= \frac{48 \cdot 10^{-6} \times 180 \times 60}{\pi}$$

$$\alpha = 0,17 \text{ minute d'arc}$$

$$\alpha < 1 \text{ minute}$$

L'œil ne distingue pas les franges d'interférence. Elles sont trop serrées pour être distinguées à l'œil nu.

4)

$$I(x) = 2 A_0^2 (1 + \cos(kx \sin \theta_0))$$

noté

$$I(x) = \frac{I(x=0)}{2} (1 + \cos(2\pi u_0 x))$$

avec

$$I(x=0) = 4 A_0^2$$

$$u_0 = \frac{k \sin \theta_0}{2\pi}$$

$$u_0 = \frac{\sin \theta_0}{\lambda} \quad \left(= \frac{1}{i} \right)$$

dimension :

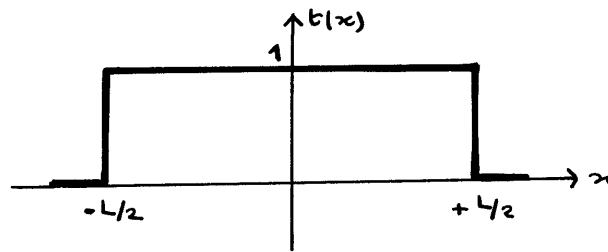
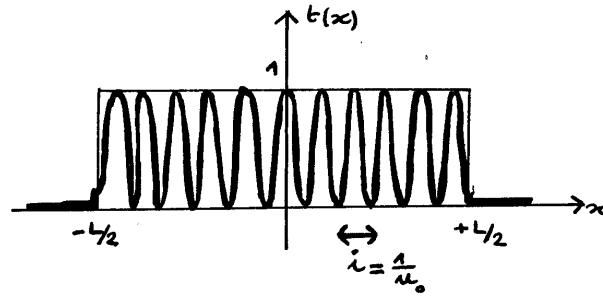
$$[u_0] = L^{-1}$$

u_0 est une fréquence spatiale en m^{-1}

A.N.

$$u_0 = \frac{\sin(3^\circ)}{632,8 \cdot 10^{-9}}$$

$$u_0 = 82,7 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$$

5) objet 1objet 2

6) autre fréquence spatiale du problème

$$\mu_1 = \frac{1}{L}$$

A.N.

$$= \frac{1}{2 \cdot 10^{-3}}$$

$$\mu_1 = 500 \text{ m}^{-1}$$

avec

$$\frac{\mu_1 \ll \mu_0}{0,5 \cdot 10^3 \ll 82,7 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}}$$

car

$$L \gg i$$

7) objet 1

$$\begin{aligned} \hat{t}(\mu) &= \int_{-\infty}^{+\infty} t(x) \exp(-2i\pi\mu x) dx \\ &= \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} 1 \exp(-2i\pi\mu x) dx \\ &= \frac{\exp(-i\pi\mu L) - \exp(i\pi\mu L)}{-2i\pi\mu} \\ &= \frac{-2i \sin(\pi\mu L)}{-2i \pi\mu} \\ &= L \frac{\sin(\pi\mu L)}{\pi\mu L} \end{aligned}$$

$$\hat{x}(u) = L \hat{x}_L(u)$$

exercice 2

$$\hat{x}(u) = \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \frac{1 + \cos(2\pi u_0 x)}{2} \exp(-2i\pi u x) dx$$

$$= \frac{1}{2} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp(-2i\pi u x) dx + \frac{1}{4} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp(-2i\pi(u - u_0)x) dx + \frac{1}{4} \int_{-\frac{L}{2}}^{\frac{L}{2}} \exp(-2i\pi(u + u_0)x) dx$$

$$\hat{x}(u) = \frac{1}{2} \hat{x}_L(u) + \frac{1}{4} \hat{x}_L(u - u_0) + \frac{1}{4} \hat{x}_L(u + u_0)$$

$$u_0 = \frac{L}{2}$$

$$u_1 = u_{-1} = \frac{L}{4}$$

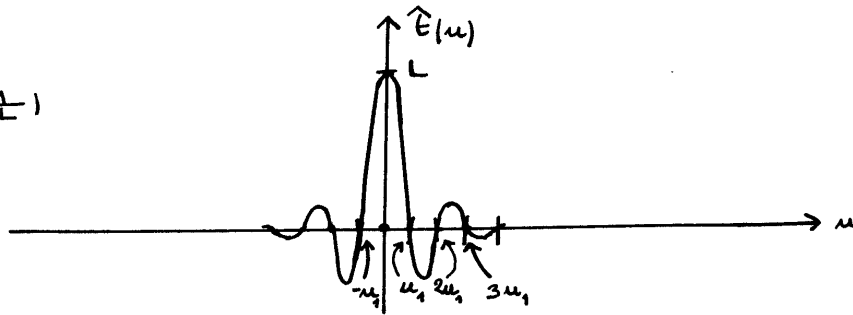
8)

$$x_L(v) = \frac{\sin \pi v L}{\pi v L}$$

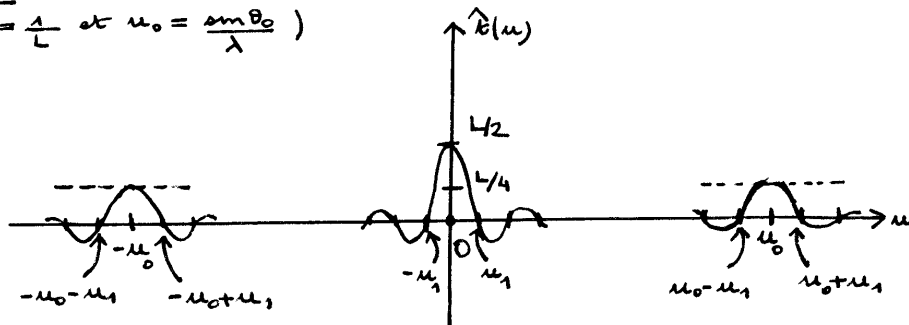
vaut 1 pour $v = 0$

0 pour $v = \frac{m}{L}$ avec $m \in \mathbb{Z}^*$

exercice 1
(avec $u_1 = \frac{1}{L}$)



exercice 2
(avec $u_1 = \frac{1}{L}$ et $u_0 = \frac{\sin \theta_0}{\lambda}$)



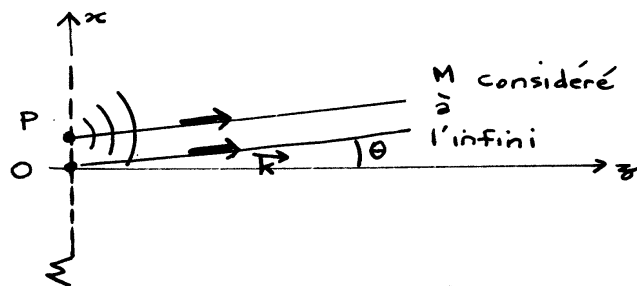
En réalité la longueur des pics est plus faible
(puisque $u_1 \ll u_0$)
et les trois pics sont très séparés.

9) Le principe de Huygens Fresnel :

Chaque point P d'une surface Σ traversée par une onde lumineuse se comporte comme une source secondaire ponctuelle émettant une onde sphérique proportionnelle à l'onde incidente en ce point et à l'élément de surface $d\Sigma$ entourant ce point. Ces ondulètes sont cohérentes et interfèrent entre elles pour redonner l'onde en un point M.

10) En travaillant (cf texte) on exp - géom

$$\Psi(M) = \underset{\substack{\uparrow \\ \text{cte de} \\ \text{proportionnalité}}}{A} \iint_{\Sigma} t(P) \Psi(P) \frac{\exp(i \vec{k} \cdot \vec{PM})}{\|\vec{PM}\|} d\Sigma$$



Dans le cas de la diffraction à l'infini

→ au dénominateur : $\|\vec{PM}\| \approx \|\vec{OM}\|$ indépendant de P

→ on fait aussi $\vec{k} \cdot \vec{PM} = \vec{k} \cdot \vec{OM} - \vec{k} \cdot \vec{OP}$

→ ici, en incidence normale $\Psi(P) = \Psi(O)$ indépendant de P

$$\Psi(M) = \frac{A}{\|\vec{OM}\|} \exp(i \vec{k} \cdot \vec{OM}) \Psi(O) \iint_{\Sigma} t(P) \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{OP}) d\Sigma$$

→ en travaillant dans le plan xoz , avec $\vec{k} \cdot \vec{OP} = k \sin \theta x$

$$\Psi(M) = \dots \int_{x=-a}^{+a} t(x) \exp(-i k \sin \theta x) dx$$

→ enfin, en posant $k_x = k \sin \theta = 2\pi u$

soit $u = \frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{\theta}{\lambda}$ pour les petits angles

$$\Psi(u) = \dots \int_{-\infty}^{+\infty} t(x) \exp(-2i\pi u x) dx$$

↑
répéré par θ
donc par u

⏟
 $\hat{t}(u)$

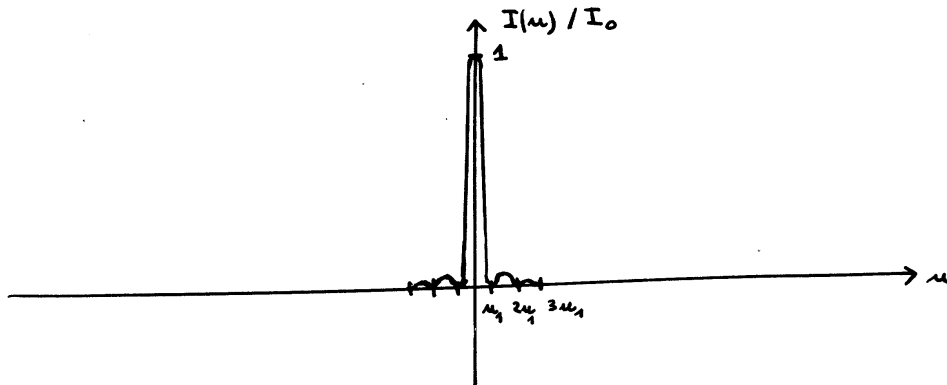
A une constante près, de module constant, ici

$$\Psi(u) = \hat{t}(u)$$

11) djet 1

$$\begin{aligned} I &= \Psi(u) \Psi^*(u) \\ &= \hat{t}(u) \hat{t}^*(u) \rightarrow \hat{t}_L(u) \\ &= L^2 \hat{t}_L(u) \hat{t}_L^*(u) \\ &= L^2 \left[\frac{\sin(\pi u L)}{\pi u L} \right]^2 \end{aligned}$$

$$I(u) = I_0 \hat{t}_L^2(u) \quad \text{avec} \quad I_0 = L^2$$



12) djet 2

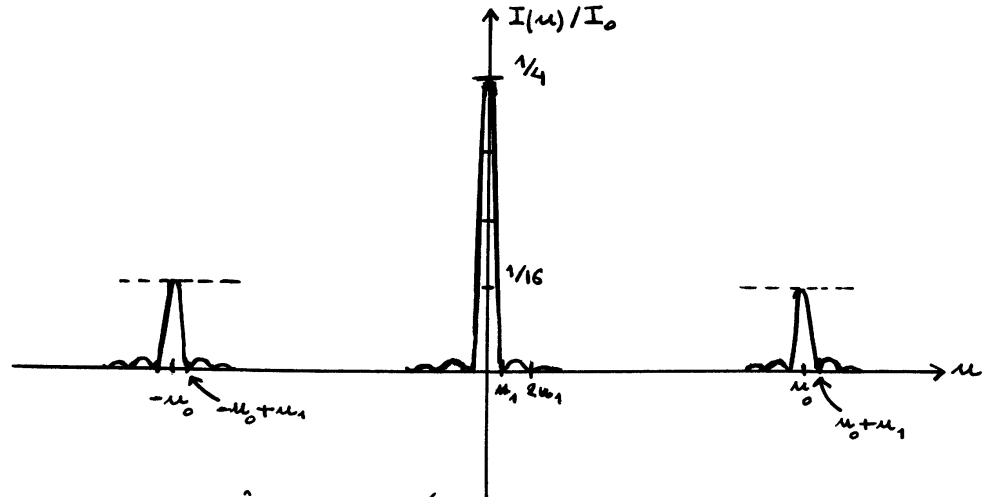
$$I = (\alpha_0 \hat{t}_L(u) + \alpha_1 \hat{t}_L(u-u_0) + \alpha_1 \hat{t}_L(u+u_0))^2$$

on développe l'expression, en remarquant que la contribution des double-produits est négligeable puisque, dans la mesure où $u_0 \gg u_1$, les 3 sine ne sont "non nuls" que dans des domaines bien distincts.

Finalement:

$$I = \alpha_0^2 \hat{t}_L^2(u) + \alpha_1^2 \hat{t}_L^2(u-u_0) + \alpha_1^2 \hat{t}_L^2(u+u_0)$$

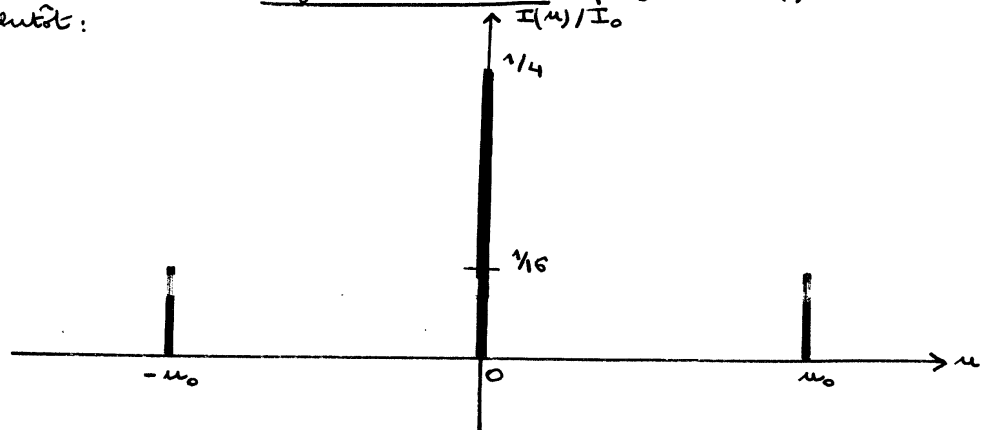
$$I = \frac{L^2}{4} \hat{t}_L^2(u) + \frac{L^2}{16} \hat{t}_L^2(u-u_0) + \frac{L^2}{16} \hat{t}_L^2(u+u_0)$$



On observe trois tâches centrées en M_0, M_1, M_{-1} .

Les pics centraux ont à la base une largeur $2u_1$.

Si on fait une figure à l'échelle ($u_0 = 165 u_1$) on aura plutôt :



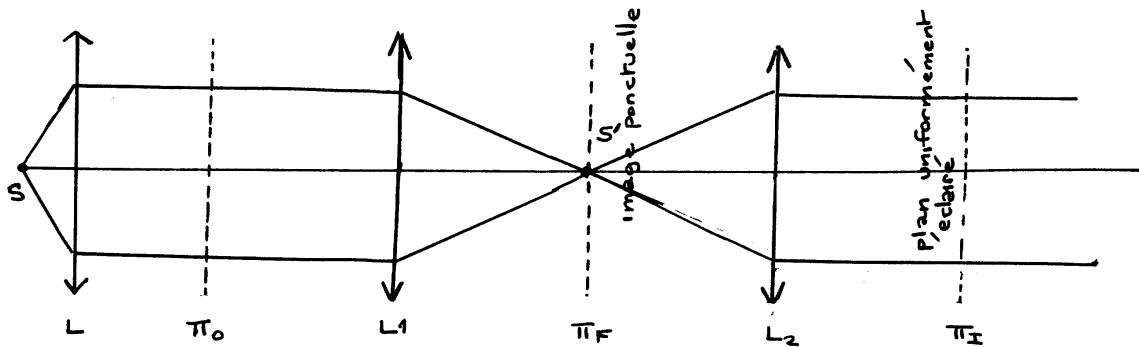
- pic principal en $u=0$, de hauteur $\frac{I}{I_0} = 0,250$
- pic secondaire en $u = 82,7 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$, " = 0,0625
- " en $u = -82,7 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$, " = 0,0625
- largeur des pics : $\Delta u = 1 \cdot 10^3 \text{ m}^{-1}$

13) → Dans le plan Π_F , on observe un point lumineux en F'_1 .

Il s'agit de l'image S' de S

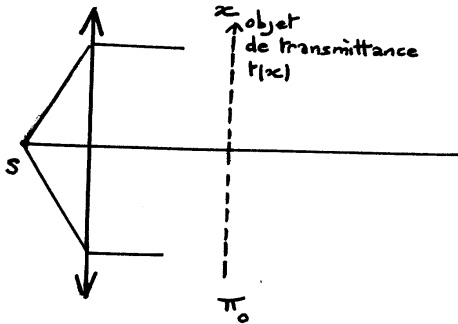
→ le plan Π_I est uniformément éclairé.

Le point S' en F_2 donne, après la lentille, un faisceau de lumière parallèle.



(on néglige la diffraction par les bords des lentilles)

14)



Éclairage cohérent:

Il existe entre les différents points du faisceau qui éclaire l'objet des relations de phase stationnaires

(ici, avec une source ponctuelle, on a fabriqué une OPPM et puisque ce faisceau arrive sur l'objet en incidence normale, le déphasage entre les points du faisceau au niveau de l'objet est nul)

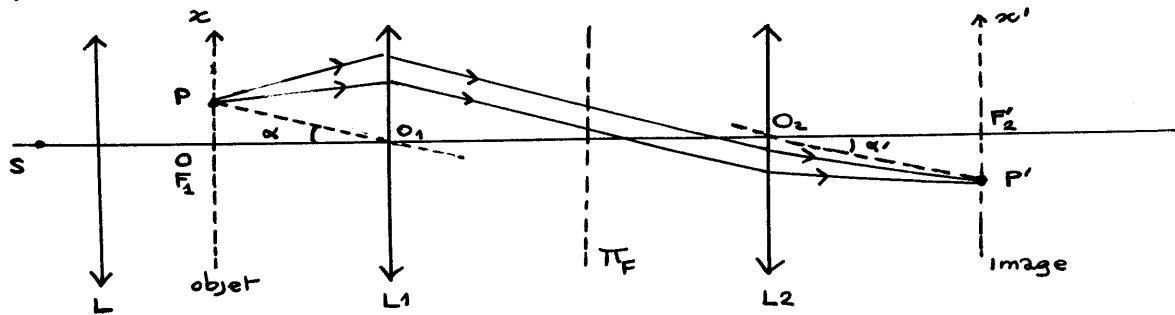
Pour construire l'image, on va devoir sommer les amplitudes complexes élémentaires (avant de prendre le carré du module)

remarque:

Dans le cas d'une source étendue, les amplitudes complexes des différents points composant la source varient de façon aléatoire car il n'y a pas de relation de phase entre un train d'onde issu de S_1 et un train d'onde issu de S_2 .

il n'y a pas de différence de phase constante entre les points d'un objet éclairé dans ces conditions. On va devoir sommer les intensités pour construire l'image. L'éclairage est incohérent.

15)



→ L'image est en P' dans le plan focal image de L_2

Puisque $\alpha = \alpha'$ on a : $\frac{x'}{f_2}$ et $\frac{x}{f_1}$ égaux au signe près

$$\gamma = \frac{x'}{x} = -\frac{f_2}{f_1}$$

de plus, ici $f_2 = f_1 = f'$

$$\gamma = -1$$

L'image est identique à l'objet mais elle est inversée.

→ La figure de diffraction

à l'infini de l'objet se trouve dans le plan de Fourier π_F (S, L, π_0, L_1, π_F) correspond effectivement au montage classique pour observer la diffraction de Fraunhofer.

16) objet 1 (fente)

- dans le plan Π_F , on voit le pic de diffraction :

$$I = L^2 \hat{t}_L^2(u)$$

$\rightarrow u = \frac{\theta}{\lambda}$
 $u = \frac{X}{\lambda f'}$

centré en $X=0$ (l'information L se "trouve" dans la largeur des pics)

- dans le plan Π_I , on voit l'image de la fente (inversée, ce qui ne change rien ici puisque l'objet est symétrique)

objet 2 (réseau sinusoidal)

- dans le plan Π_F , on voit les 3 pics de diffraction

$$I = \frac{L^2}{4} \hat{t}_L^2(u) + \frac{L^2}{16} \hat{t}_L^2(u-u_0) + \frac{L^2}{16} \hat{t}_L^2(u+u_0)$$

centrés en $X_0=0$, $X_1 = \lambda f' u_0 = \lambda f' \frac{d}{L} = f' \theta_0$, $X_{-1} = -X_1$

L'information L se trouve dans la largeur des pics.
L'information i se trouve dans la position des pics latéraux (ordres $+1$ et -1)

- dans le plan Π_I , on voit l'image (inversée) du réseau.

réseau et cache

Si dans Π_F on cache les 2 pics latéraux, on se trouve dans le cas de la fente pour la lumière après Π_F .

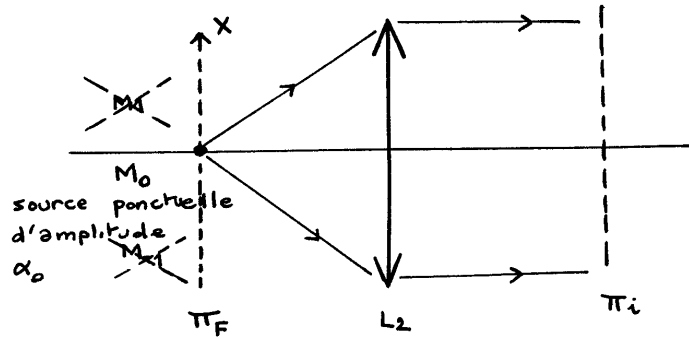
(On a d'ailleurs perdu l'information i)

Dans Π_I , on voit l'image d'une fente de largeur L

(remarquer que l'intensité sera 4 fois plus faible.)

Au lieu de $I = L^2 \hat{t}_L^2(u)$ on obtient $I = \frac{L^2}{4} \hat{t}_L^2(u)$

17) → étude approchée :



En n'écrivant pas les constantes comme précédemment, on obtiendrait dans le plan Π_i un éclaircissement uniforme

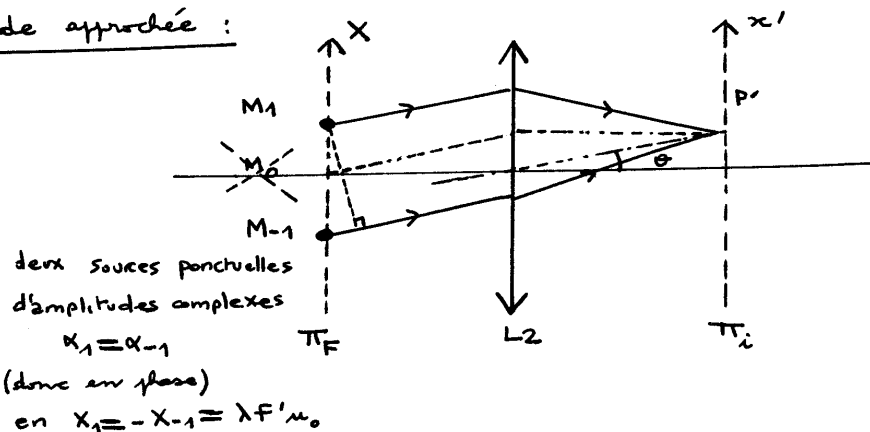
$$\begin{aligned}
 I &= \alpha_0^2 \\
 &= \frac{L^2}{4} \\
 &= \frac{I_0}{4}
 \end{aligned}$$

→ critique de la méthode

On oublie la structure du pic de diffraction donc on perd l'information largeur L .

(en fait, l'éclaircissement sera le même que si on avait placé dans le plan objet une fente de largeur L et de transparence $t(x) = \frac{1}{2}$)

18) → étude approchée :



On considère les deux rayons qui interfèrent en P'

$$(M_1 P') = (M_0 P') - \lambda f' u_0 \sin \theta$$

$$(M_{-1} P') = (M_0 P') + \lambda f' u_0 \sin \theta$$

ce qui correspond aux déphasages :

$$\begin{aligned}\varphi_1 &= \frac{2\pi}{\lambda} (M_0 P') - 2\pi F' u_0 \sin\theta \\ \varphi_2 &= \frac{2\pi}{\lambda} (M_0 P') + 2\pi F' u_0 \sin\theta\end{aligned}$$

et aux amplitudes complexes :

$$\begin{aligned}\underline{\Psi}_1(P') &= \alpha_1 \exp i\varphi_1 \\ \underline{\Psi}_2(P') &= \alpha_2 \exp i\varphi_2\end{aligned}$$

donc : (avec $\theta \ll 1$ rad)

$$\begin{aligned}\underline{\Psi}(P') &= \frac{L}{4} \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda} (M_0 P')\right) 2 \cos(2\pi F' u_0 \sin\theta) \\ &= \frac{L}{2} \exp\left(i\frac{2\pi}{\lambda} (M_0 P')\right) \cos(2\pi u_0 x')\end{aligned}$$

En changeant d'origine des phases, cela donnait :

$$\Psi(x') = \frac{L}{2} \cos(2\pi u_0 x')$$

remarque :

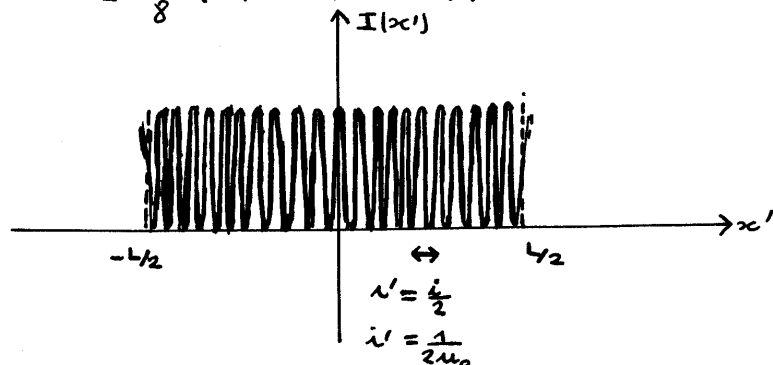
Ceci correspond à un objet dans le plan objet $t(x) = \frac{1}{2} \cos(2\pi u_0 x)$
La transparence négative correspond à un déphasage de π

sur l'intensité :

$$I(x') = \Psi(x') \Psi^*(x')$$

$$I(x') = \frac{L^2}{4} \cos^2(2\pi u_0 x')$$

$$= \frac{L^2}{8} (1 + \cos(4\pi u_0 x'))$$



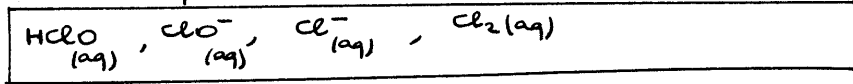
- on obtenait cette image en plaçant dans le plan objet un réseau de transparence $t(x) = \frac{1}{2} \cos(2\pi u_0 x)$ et de largeur L

- c'est parce que l'œil est sensible à l'intensité que la fréquence spatiale a doublé sur l'écran

le pas est devenu moitié.
(ceci n'est pas un effet de filtrage ici)

Le dichlore en phase aqueuse

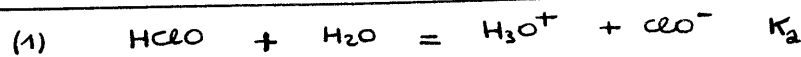
1) formes indiquées dans les données :



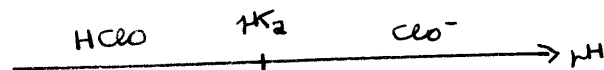
nombre d'oxydation du chlore :

	n.o.	
+I	HClO	ClO ⁻
0	Cl ₂ (aq)	
-I	Cl ⁻	

3)

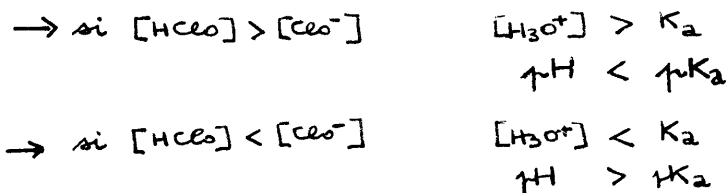


domaines de prédominance :



démonstration :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]}$$

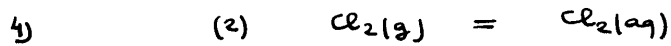


3) A.N. à pH = 1,5

$$\begin{aligned} \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} &= \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \\ &= \frac{10^{-7,5}}{10^{-1,5}} \end{aligned}$$

$$\frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{HClO}]} = 10^{-6}$$

[ClO⁻] est négligeable par rapport à [HClO] à pH = 1,5



$$\Delta_r G_2^\circ = \mu_{\text{Cl}_2(\text{aq})}^\circ - \mu_{\text{Cl}_2(\text{g})}^\circ$$

A.N. = 6,9 - 0

$$\Delta_r G_2^\circ = 6,9 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

5) $\Delta_r G_2^\circ = -RT \ln K_2^\circ$

$$K_2^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_2^\circ}{RT}\right)$$

A.N. = $\exp\left(-\frac{6,9 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298,15}\right)$

$$K_2^\circ = 0,062$$

6)

$$K_2^\circ = \frac{c(\text{Cl}_2\text{aq}) / c^\circ}{P(\text{Cl}_2\text{gaz}) / P^\circ}$$

remarque: souvent, on n'écrit pas le c°
sachant que le nombre désignant c
correspondra à la valeur de c en mol L^{-1}

7)

donc à l'équilibre

$$\begin{aligned} [\text{Cl}_2(\text{aq})] &= K_2^\circ \frac{P(\text{Cl}_2\text{gaz})}{P^\circ} \\ &= 0,062 \frac{1 \text{ bar}}{1 \text{ bar}} \end{aligned}$$

$$[\text{Cl}_2(\text{aq})] = 0,062 \text{ mol L}^{-1}$$

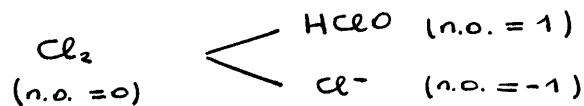
8)

$$\begin{aligned} n_{\text{Cl}_2\text{aq}} &= c(\text{Cl}_2\text{aq}) V \\ &= 0,062 \cdot 0,1 \end{aligned}$$

$$n_{\text{Cl}_2\text{aq}} = 6,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

9)





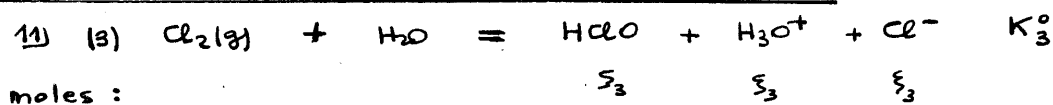
Le dichlore se transforme en deux composés contenant l'élément Cl.
 L'un où le Cl se trouve à un n.o. plus grand.
 L'autre où le Cl se trouve à un n.o. plus petit.

$$\begin{aligned} 10) \quad \Delta_r G_3^\circ &= M_{\text{HClO}}^\circ + M_{\text{H}_3\text{O}^+}^\circ + M_{\text{Cl}^-}^\circ - M_{\text{Cl}_2(\text{g})}^\circ - 2M_{\text{H}_2\text{O}}^\circ \\ &= -80,9 \quad -237,2 \quad -131,3 \quad -0 \quad -2(-237,2) \end{aligned}$$

$$\Delta_r G_3^\circ = 25,0 \text{ kJ. mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} K_3^\circ &= \exp\left(-\frac{\Delta_r G_3^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{25 \cdot 10^3}{8,31 \times 298,15}\right) \end{aligned}$$

$$K_3^\circ = 4,1 \cdot 10^{-5}$$



A l'équilibre, (la réaction (2) ne forme que $[\text{Cl}_2]_{\text{aq}}$)
 on aura $[\text{HClO}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-]$

$$K_3^\circ = \frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+][\text{Cl}^-]}{P_{\text{Cl}_2(\text{g})} / P^\circ}$$

A.N.

$$\begin{aligned} [\text{HClO}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] &= K_3^\circ{}^{1/3} \\ &= (4,1 \cdot 10^{-5})^{1/3} \end{aligned}$$

$$[\text{HClO}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{Cl}^-] = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$$

$$12) \quad \text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\text{pH} = 1,46$$

- 13) Chaque fois qu'une mole de Cl_2 se dissout, on obtient une mole de Cl^- (ou de HCl ou de H_3O^+)

$$\begin{aligned} n' &= c(\text{Cl}^-) V \\ &= 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot 0,1 \end{aligned}$$

$$n' = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

- 14) $\text{Cl}_2(\text{g})$ s'est dissous en :



remarque :

Le nombre de moles de Cl_2 dissous vaut :

$$\begin{aligned} n_T &= n + n' \\ &= 6,2 \cdot 10^{-3} + 3,5 \cdot 10^{-3} \\ &= 9,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

dans 0,1 L.

La solubilité vaut : $s = 9,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$

La solubilité s'exprime alors (en Cl_2 dissous)

$$s = [\text{Cl}_2(\text{aq})] + \frac{1}{2} [\text{Cl}^-] + \frac{1}{2} [\text{HClO}]$$

$$\text{A.N.} \quad \approx 0,062 + \frac{1}{2} \cdot 0,035 + \frac{1}{2} \cdot 0,035$$

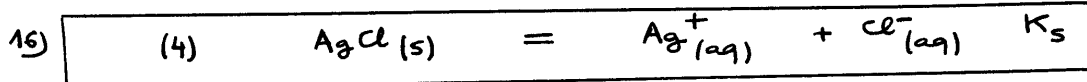
$$s = 0,096 \text{ mol L}^{-1}$$

- 15) Il faudrait aussi tenir compte de la présence de ClO^- et donc envisager une réaction de $\text{Cl}_2(\text{g})$ sur l'eau donnant notamment du ClO^- .

La solubilité devenant :

$$s = [\text{Cl}_2(\text{aq})] + \frac{1}{2} [\text{Cl}^-] + \frac{1}{2} [\text{HClO}] + \frac{1}{2} [\text{ClO}^-]$$

En fait, on a vu (questions 2 et 3) que ClO^- est négligeable au pH acide de l'eau de chlore.



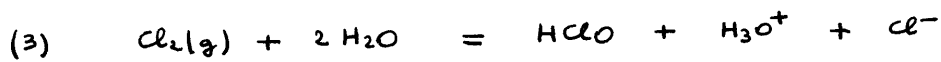
$$\begin{aligned} \Delta_r G_4^\circ &= M^\circ_{\text{Ag}^+} + M^\circ_{\text{Cl}^-} - M^\circ_{\text{AgCl}(s)} \\ &= 77,1 - 131,3 - (-109,8) \\ &= 55,6 \text{ kJ. mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} K_4^\circ &= K_S = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_4^\circ}{RT}\right) \\ &= \exp\left(-\frac{55,6 \cdot 10^3}{8,31 \cdot 298,15}\right) \end{aligned}$$

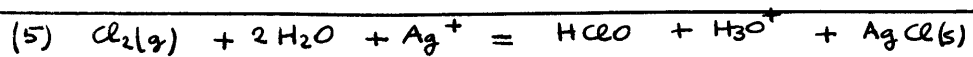
$$K_S = 1,8 \cdot 10^{-10}$$

17) Cette réaction est en lien avec le fait que la dissolution de $\text{Cl}_2(g)$ dans l'eau donne du Cl^- (réaction 3).
Ce Cl^- précipite en présence de Ag^+ (réaction 4 - à l'envers).
L'équilibre 3 sera déplacé vers la droite, augmentant la dissolution de Cl_2 (cf lois de déplacement des équilibres)

Cette réaction (5) est une combinaison de (3) et (4)



$$(5) = (3) - (4)$$



donc :

$$\Delta_r G_5^\circ = \Delta_r G_3^\circ - \Delta_r G_4^\circ$$

$$-RT \ln K_5^\circ = -RT \ln K_3^\circ - (-RT \ln K_4^\circ)$$

$$K_5^\circ = \frac{K_3^\circ}{K_4^\circ} \leftarrow \text{ou } K_S$$

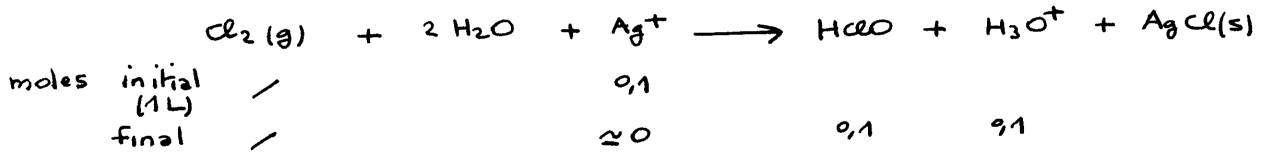
$$\text{A.N.} \quad = \frac{4,1 \cdot 10^{-5}}{1,8 \cdot 10^{-10}}$$

$$K_5^\circ = 2,3 \cdot 10^5$$

$$K_5^0 \gg 1$$

La réaction est quantitative (\approx totale)

18) On écrit (5)



Donc il y a environ 0,1 mol de $\text{Cl}_2(\text{g})$ qui va réagir.

On obtient quasiment

$$[\text{HClO}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$$

$[\text{Ag}^+]$ est très faible. On peut le trouver grâce à la constante K_5^0

$$K_5^0 = \frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0} [\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{[\text{HClO}][\text{H}_3\text{O}^+]}{\frac{P_{\text{Cl}_2}}{P^0} K_5^0}$$

$$= \frac{10^{-1} \cdot 10^{-1}}{1 \cdot 2,3 \cdot 10^5}$$

$$[\text{Ag}^+] = 4,3 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

Pour trouver $[\text{Cl}^-]$ on peut soit utiliser K_3^0 , soit utiliser $K_4^0 = K_5$ (la réaction (5) tient compte de (3) et (4) mais ne fait pas apparaître Cl^-)

exemple:
avec (4)
$$[\text{Cl}^-] = \frac{K_5}{[\text{Ag}^+]}$$

$$[\text{Cl}^-] = 4,1 \cdot 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

Avec (1) on peut trouver $[\text{ClO}^-]$ espèce minoritaire à ce pH sachant que $[\text{HClO}] \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx 0,1 \text{ mol L}^{-1}$

$$[\text{ClO}^-] = K_A \frac{[\text{HClO}]}{[\text{H}_3\text{O}^+]}$$

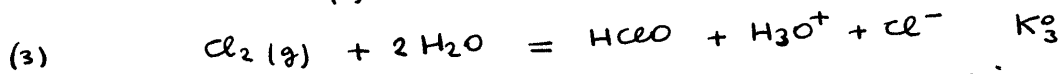
$$= 10^{-7,5} \frac{0,1}{0,1}$$

$$[\text{ClO}^-] = 3,2 \cdot 10^{-8} \text{ mol L}^{-1}$$

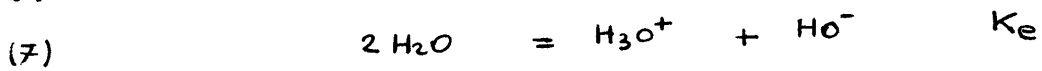
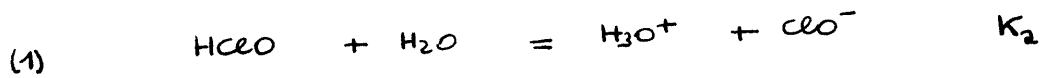
Avec (2) on trouve $\text{Cl}_2(\text{aq})$

$$[\text{Cl}_2(\text{aq})] = 0,062 \text{ mol L}^{-1}$$

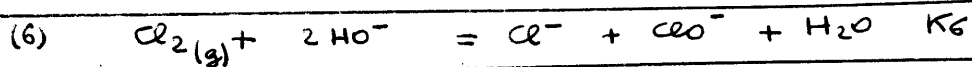
19) On a écrit cf (3) la dismutation en milieu acide :



Pour l'écrire en milieu basique, il suffit de neutraliser H_3O^+ et HClO par des HO^-



$$(6) = (3) + (1) - 2 \times (7)$$



20) Puisque $(6) = (3) + (1) - 2 \times (7)$

on aura le même type de relation avec les $\Delta_r G^\circ$ et finalement avec les constantes :

$$K_6^\circ = \frac{K_3^\circ \times K_2^\circ}{K_e^2}$$

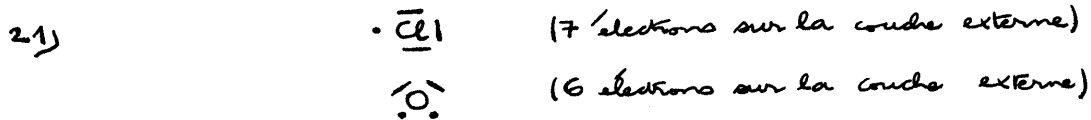
A.N.

$$= \frac{4,1 \cdot 10^{-5} \times 10^{-7,5}}{(10^{-14})^2}$$

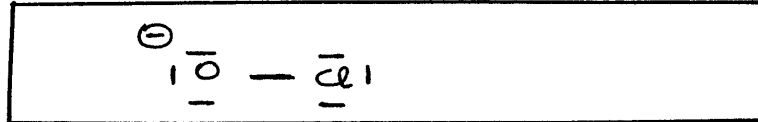
$$K_6^\circ = 1,3 \cdot 10^{16}$$

$$K_6^\circ \gg 1$$

La soude pourra donc réagir "totalement" sur le dichlore.

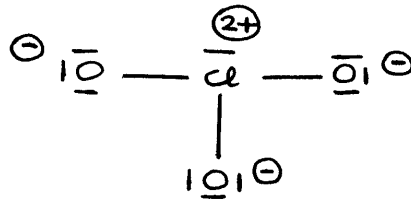


Pour ClO^- cela fait donc $7+6+1 = 14$ électrons à distribuer. On cherche à vérifier la règle de l'octet.

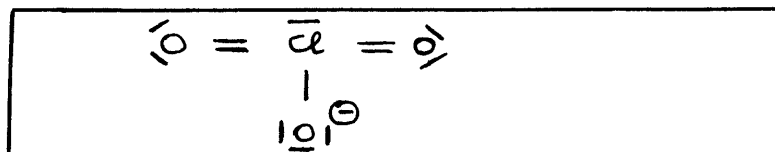
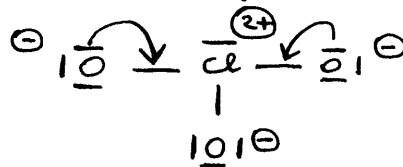


en remarquant que O possède ici 7 électrons au lieu de 6 d'où sa charge formelle: -1

2.2) On peut envisager :



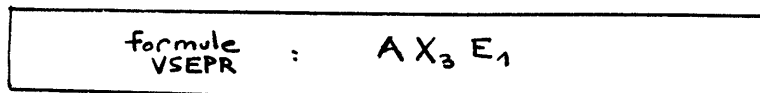
qui vérifie bien la règle de l'octet pour O et Cl en distribuant ($7 + 3 \times 6 + 1 = 26$ électrons) mais la séparation des charges est trop grande et il faut étendre la règle de l'octet.



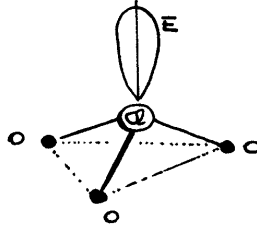
On remarque que le chlore est donc entouré de 12 e^- et non de 8 e^- .

→ géométrie :

Selon la formulation VSEPR, il s'agit d'un ion



Il s'agit d'un édifice pyramidal à base triangulaire



23)



La vitesse de réaction peut s'écrire en partant de la vitesse de disparition de ClO^-

$$v = -\frac{1}{3} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt}$$

avec :

$$v = k [\text{OH}^-]^p [\text{ClO}^-]^q$$

de plus, puisque OH^- n'intervient pas dans le bilan

$$[\text{OH}^-] = \text{cte}$$

on pose

$$k_{\text{app}} = k [\text{OH}^-]^p$$

$$-\frac{1}{3} \frac{d[\text{ClO}^-]}{dt} = k_{\text{app}} [\text{ClO}^-]^q$$

On suppose $q=2$ donc :

$$\int_{[\text{ClO}^-]_0}^{[\text{ClO}^-]} -\frac{d[\text{ClO}^-]}{[\text{ClO}^-]^2} = 3 k_{\text{app}} \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[\text{ClO}^-]} - \frac{1}{[\text{ClO}^-]_0} = 3 k_{\text{app}} t$$

On doit donc tester pour savoir si $\frac{1}{[\text{ClO}^-]}$ en fonction de t est bien une droite. La pente de cette droite est égale à $3k_{\text{app}}$

$$\underbrace{\frac{1}{[\text{ClO}^-]}}_Y = \underbrace{3k_{\text{app}} t}_A + \underbrace{\frac{1}{[\text{ClO}^-]_0}}_B$$

On fait la régression linéaire de $\frac{1}{[ce_0^-]}$ en fonction de t

expérience 1 : $A = 3,3798 \cdot 10^{-3}$
 $B = 78,263$

Les points expérimentaux "semblent" se trouver sur la droite tracée

expérience 2 : $A = 3,3271 \cdot 10^{-3}$
 $B = 36,223$

Les points expérimentaux "semblent" se trouver sur la droite tracée.

24)

$$k_{app} = A/B$$

$$k_{1,app} = 1,127 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

$$k_{2,app} = 1,109 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

Ces deux valeurs sont proches.

On peut supposer que $[OH^-]$ n'intervient pas dans la vitesse.

donc

$$P = 0$$

25)

$$k_e = 1,12 \cdot 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$$

Détente isotherme d'un mélange

- 1) La vapeur est saturante donc la pression est égale à la pression de vapeur saturante.

$$P_{E,0} = P^*(H_2O, T_0 = 333K)$$

$$P_{E,0} = 2,00 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

3)

$$V_0 = \frac{n_E R T_0}{P_{E,0}}$$

A.N.

$$= \frac{3 \cdot 10^{-1} \cdot 8,31 \cdot 333}{2 \cdot 10^4}$$

$$V_0 = 41,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_0 = 41,5 \text{ L}$$

3)

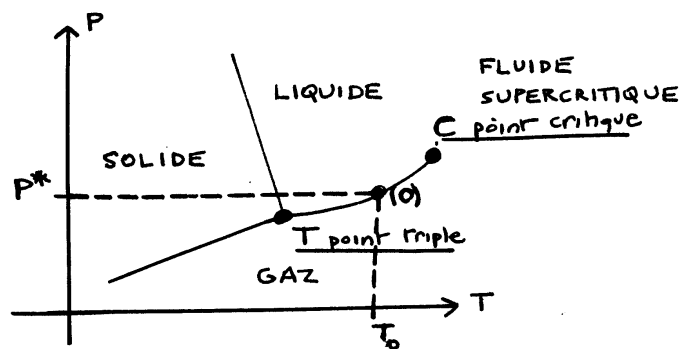


diagramme de phases
ou
diagramme P T

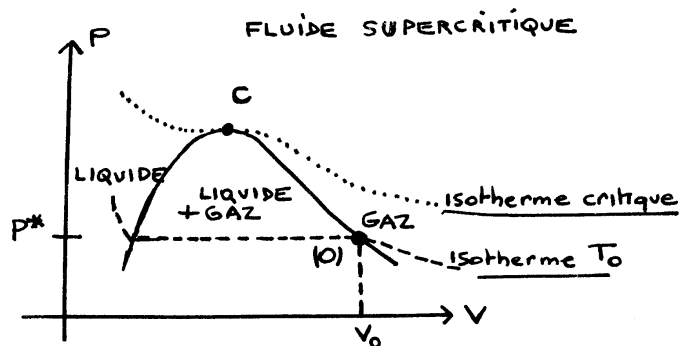
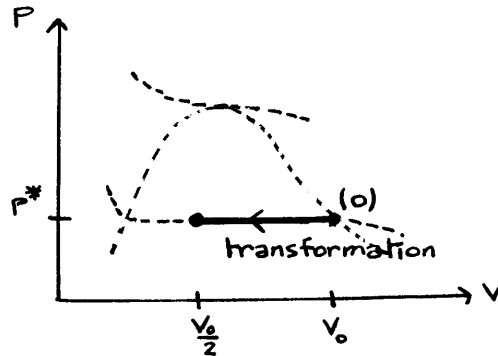


diagramme de Clapeyron
ou
diagramme P V

4)



On se déplace sur l'isotherme T_0 et la pression reste donc constante égale à $P^*(T_0)$ puisque l'on se trouve dans le domaine bifasé.

La moitié de l'eau va se liquéfier.

$$W = - \int_{V_0}^{V_0/2} P^*(T_0) dV$$

$$W = \frac{P^*(T_0) V_0}{2}$$

A.N. $= \frac{2 \cdot 10^4 \cdot 41,5 \cdot 10^{-3}}{2}$

$$W = 415 \text{ J}$$

5) Supposons que l'eau soit à l'état de vapeur sèche

On aurait donc un mélange de deux gaz :

$$\left. \begin{array}{l} \text{eau : } n_E = 3 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \\ \text{diazote : } n_N = 1 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \end{array} \right\} n_T = 4 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

Fractions molaires :

$$y_E = \frac{3 \cdot 10^{-1}}{4 \cdot 10^{-1}} = 0,75$$

$$y_N = \frac{1 \cdot 10^{-1}}{4 \cdot 10^{-1}} = 0,25$$

Pressions partielles : ($P_{\text{totale}} = 3 \cdot 10^4 \text{ Pa}$)

$$P_E = 0,75 \times 3 \cdot 10^4$$

$$= 2,25 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_N = 0,25 \times 3 \cdot 10^4$$

$$= 0,75 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

La pression de l'eau vaudrait (à 333K)

$$P_E = 2,25 \cdot 10^4 \text{ Pa} > P^*$$

ce qui n'est pas possible.

Donc la vapeur est saturante.

6) Finalement

$$P_{E,1} = P^*$$

$$P_{E,1} = 2,00 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

$$P_{N,1} = P_{\text{tot},1} - P_{E,1}$$

$$P_{N,1} = 1,00 \cdot 10^4 \text{ Pa}$$

7) La pression partielle du diazote est obtenue en faisant comme si le diazote occupait seul le volume

$$P_{N,1} = \frac{n_N R T_0}{V_1}$$

$$V_1 = \frac{n_N R T_0}{P_{N,1}}$$

A.N.

$$= \frac{0,1 \times 8,31 \times 333}{10^4}$$

$$= 27,7 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$$

$$V_1 = 27,7 \text{ L}$$

8)

$$n_{E,\text{vap},1} = \frac{P_{E,1} V_1}{R T_0}$$

et puisque $P_{E,1}$ est le double de $P_{N,1}$, l'application numérique donnera :

$$n_{E,\text{vap},1} = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

et finalement

$$n_{E,\text{liq},1} = n_E - n_{E,\text{vap},1}$$

$$n_{E,\text{liq},1} = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$$

9) La pression totale a la même valeur que la pression de vapeur saturante. La pression partielle de N_2 présent entraîne que $P_{\text{eau}} < P_{\text{totale}} = P^*$

La vapeur est donc sèche

$$10) \quad P_{N,2} = y_{N,2} P_{\text{Tot},2} \\ = 0,25 \times 2 \cdot 10^4$$

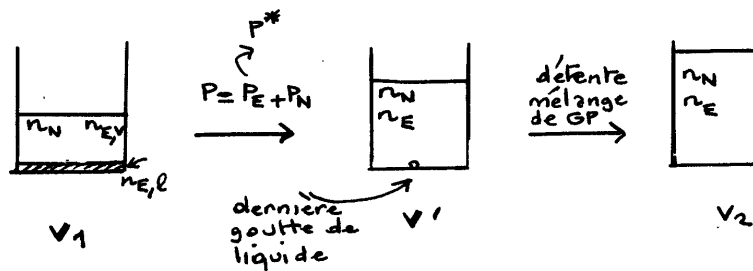
$$P_{N,2} = 0,5 \cdot 10^{14} \text{ Pa}$$

$$11) \quad V_2 = \frac{n_N R T_0}{P_{N,2}} \\ = 2 V_1$$

$$V_2 = 55,3 \text{ L}$$

$$12) \quad n_{E,\text{vap},2} = 3,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \\ n_{E,\text{liq},2} = 0$$

13) Détente isotherme à T_0 de V_1 à V_2



→ on calcule V' :

L'eau a pour pression partielle P^*
Toute l'eau vient de se vaporiser.

$$P^* = \frac{n_E R T_0}{V'}$$

Donc cf question 2

$$V' = V_0 = 41,5 \text{ L}$$

→ Première partie de la détente de V_1 à V'

$$W_1 = \int_{V_1}^{V'} -P dV \\ = \int_{V_1}^{V'} - (P^* + p_N) dV \\ = -P^* (V' - V_1) - n_N R T_0 \ln \frac{V'}{V_1}$$

→ Deuxième partie de la détente de V_1 à V_2

$$\begin{aligned}
 W_2 &= \int_{V_1}^{V_2} -P dV \\
 &= \int_{V_1}^{V_2} -(P_E + P_N) dV \\
 &= \int_{V_1}^{V_2} -(n_E + n_N) RT_0 \frac{dV}{V} \\
 &= -(n_E + n_N) RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}
 \end{aligned}$$

finalment:

$$W = -P^* (V_1 - V_1) - n_N RT_0 \ln \frac{V_1}{V_1} - (n_E + n_N) RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

$$= -P^* (V_1 - V_1) - n_N RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1} - n_E RT_0 \ln \frac{V_2}{V_1}$$

A.N.

$$= -2 \cdot 10^4 (41,5 - 27,7) 10^{-3} - 0,1 \times 8,31 \times 333 \ln 2 - 0,3 \times 8,31 \times 333 \ln \frac{55,3}{41,5}$$

$$W = -707 \text{ J}$$