

► Correction DS n°2

I Décomposition de la vapeur d'eau

1)

	$2\text{H}_2\text{O}_{(g)} \rightarrow 2\text{H}_2_{(g)} + \text{O}_{2(g)}$	$C_{(g)}$	$P_{(g)}$
t_i	C_0 0 0	C_0	$P_0 = C_0RT$
t	$C_0 - 2x$ $2x$ x	$C = C_0 + x$	$P = CRT$

Pour une réaction d'ordre 1, et par définition de la vitesse volumique de la réaction :

$$v = \begin{cases} k[\text{H}_2\text{O}] \\ \frac{1}{-2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt} \end{cases} \Rightarrow \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}]} = -2k \cdot dt \Rightarrow \int_{C_0}^{C_0-2x} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{H}_2\text{O}]} = \int_0^t -2k \cdot dt$$

Soit : $\ln\left(\frac{C_0 - 2x}{C_0}\right) = -2kt \Rightarrow \ln\left(\frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_0}\right) = -2kt$ (*)

Comme $C = C_0 + x$, on a $xRT = P - P_0$. Donc :

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = (C_0 - 2x)RT = P_0 - 2xRT = P_0 - 2(P - P_0) = 3P_0 - 2P \xrightarrow{(*)} \ln\left(\frac{3P_0 - 2P}{P_0}\right) = -2kt$$

On en déduit : $\ln\left(3 - 2\frac{P}{P_0}\right) = -2kt$

2) On pose $y = \ln\left(3 - 2\frac{P}{P_0}\right)$ et $x = t$. Une régression linéaire ($R^2 = 0,9998 > 0,99$) confirme que $y = ax + b$ avec $a = -3,163 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ et $b = 2,182 \cdot 10^{-3} \simeq 0$.

La régression étant validée, la cinétique est bien d'ordre 1 avec $k = -\frac{a}{2} = 1,58 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$

3) La relation (*) donne : $\tau_{1/2} = \frac{\ln 2}{2k} = 21,9 \text{ s}$

4) La loi d'Arrhenius s'écrit :

$$\begin{cases} k_1 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_1}\right) = \frac{\ln 2}{2\tau_1} & \textcircled{1} \\ k_2 = A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_2}\right) = \frac{\ln 2}{2\tau_2} & \textcircled{2} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} \frac{\textcircled{2}}{\textcircled{1}} \rightarrow \frac{\tau_1}{\tau_2} = \exp\left[\frac{\mathcal{E}_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right] \\ \textcircled{1} \cdot \textcircled{2} \rightarrow \tau_1 \cdot \tau_2 = \left(\frac{\ln 2}{2A}\right)^2 \exp\left[\frac{\mathcal{E}_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)\right] \end{cases}$$

On en déduit : $\mathcal{E}_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \cdot \ln\left(\frac{\tau_1}{\tau_2}\right) = 221,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

et $A = \frac{\ln 2}{2} \cdot \sqrt{\frac{1}{\tau_1 \cdot \tau_2}} \cdot \exp\left[\frac{\mathcal{E}_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} + \frac{1}{T_2}\right)\right] = 7,00 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$

5) Toujours d'après la loi d'Arrhenius : $T = \frac{\mathcal{E}_a}{R \cdot \ln\left(\frac{A}{k}\right)} \simeq 1200 \text{ K}$

II Réduction du persulfate

$$1) \quad K = \frac{[\text{SO}_4^{2-}]^2 \cdot [\text{I}_2]}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}] \cdot [\text{I}^-]^2}$$

2) À l'équivalence, les réactifs ont été introduits en proportions stoechiométriques :

$$\frac{n_{\text{initiaux}}(\text{S}_2\text{O}_8^{2-})}{1} = \frac{n_{\text{introduits}}(\text{I}^-)^2}{2} \Rightarrow \frac{C_1 \cdot V_1}{1} = \frac{C_0 \cdot V_0}{2} \Rightarrow \boxed{C_0 = \frac{2C_1 V_1}{V_0} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$$

Un tel tirage redox peut être suivi par **potentiométrie** (mesure du saut de potentiel à l'équivalence).

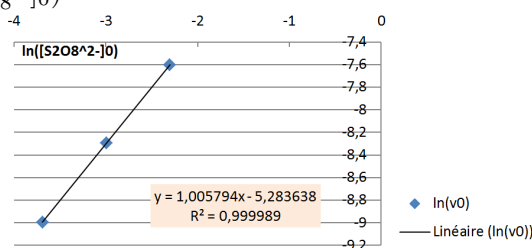
3) La vitesse initiale de réaction s'écrit, pour les **1, 4 et 5** pour lesquelles $[\text{I}^-]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$v_0 = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^p [\text{I}^-]_0^q = k_{\text{app}}[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^p \Rightarrow \ln(v_0) = \ln(k_{\text{app}}) + p \cdot \ln([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0)$$

De la forme : $y = ax + b$ avec $y = \ln(v_0)$ et $x = \ln([\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0)$

Une régression linéaire confirme la relation affine puisque $R^2 = 0,99998 > 0,99$ et permet d'identifier :

$$a = p \simeq 1,006 \quad \text{et} \quad b = \ln(k_{\text{app}}) \simeq -5,284$$



On en déduit : $\boxed{p = 1}$

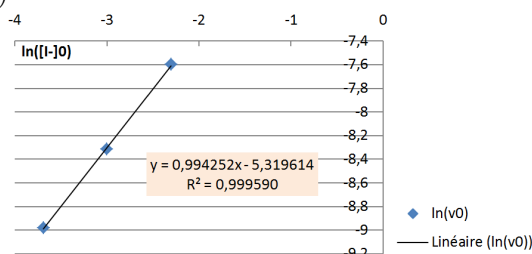
4) La vitesse initiale de réaction s'écrit, pour les **1, 2 et 3** pour lesquelles $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 = 0,100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$:

$$v_0 = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0^p [\text{I}^-]_0^q = k'_{\text{app}}[\text{I}^-]_0^q \Rightarrow \ln(v_0) = \ln(k'_{\text{app}}) + q \cdot \ln([\text{I}^-]_0)$$

De la forme : $y = ax + b$ avec $y = \ln(v_0)$ et $x = \ln([\text{I}^-]_0)$

Une régression linéaire confirme la relation affine puisque $R^2 = 0,9995 > 0,99$ et permet d'identifier :

$$a = q \simeq 0,994 \quad \text{et} \quad b = \ln(k'_{\text{app}}) \simeq -5,320$$



On en déduit : $\boxed{q = 1}$

5) Puisque $k = \frac{v_0}{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0 [\text{I}^-]_0}$, on en déduit :

Expérience	$[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$[\text{I}^-]_0$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	v_0 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	k ($\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)
1	0,100	0,100	$5,00 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$
2	0,100	0,050	$2,45 \cdot 10^{-4}$	$4,90 \cdot 10^{-2}$
3	0,100	0,025	$1,26 \cdot 10^{-4}$	$5,04 \cdot 10^{-2}$
4	0,050	0,100	$2,50 \cdot 10^{-4}$	$5,00 \cdot 10^{-2}$
5	0,025	0,100	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$4,96 \cdot 10^{-2}$

On en déduit : $\boxed{\bar{k} = 4,98 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}}$

6) Les concentrations initiales correspondent à des réactifs introduits en proportions stoechiométriques :

$$\frac{[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_0}{1} = \frac{[\text{I}^-]_0}{2}$$

Or, lorsque des réactifs sont initialement en proportions stoechiométriques, ils le demeurent à chaque instant ultérieurement ainsi que le montre un tableau d'avancement volumique

(mol.L ⁻¹)	S ₂ O ₈ ²⁻	+	2I ⁻	→	2SO ₄ ²⁻	+	I ₂
t _i	0,050		0,100		0		0
t _f	0,050 - x		0,100 - 2x		2x		x

On a donc, à chaque instant :

$$[I^-] = 2[S_2O_8^{2-}] \Rightarrow v = k[S_2O_8^{2-}][I^-] = 2k[S_2O_8^{2-}]^2$$

Comme par ailleurs $v = \frac{1}{-1} \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt}$, on en déduit :

$$-\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = 2k[S_2O_8^{2-}]^2 \Rightarrow -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^2} = 2k \cdot dt \Rightarrow \int_{[S_2O_8^{2-}]_0}^{[S_2O_8^{2-}]_t} -\frac{d[S_2O_8^{2-}]}{[S_2O_8^{2-}]^2} = \int_0^t 2k \cdot dt$$

Soit : $\boxed{\frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_t} - \frac{1}{[S_2O_8^{2-}]_0} = 2kt}$ On en déduit : $\boxed{\tau_{1/2} = \frac{1}{2k[S_2O_8^{2-}]_0} \simeq 201 \text{ s}}$

7) Puisque $k_2 = 2k_1$, la loi d'Arrhenius donne :

$$A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_1}\right) = 2 \cdot A \cdot \exp\left(-\frac{\mathcal{E}_a}{RT_2}\right) \Rightarrow \boxed{\mathcal{E}_a = \frac{RT_1 T_2 \ln 2}{T_2 - T_1} \simeq 52,9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

III Guidage par fibre optique

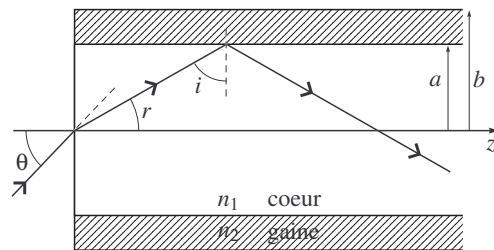
1)

Pour que le rayon soit guidé dans le « cœur » de la fibre, il faut qu'il subisse des réflexions totales aux interface cœur/gaine.

Pour cela, il faut que i soit supérieur à l'angle d'incidence critique i_c , soit :

$$\sin i \geq \sin i_c \Rightarrow \sin i \geq \frac{n_2}{n_1}$$

soit : $\boxed{i_c = \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) = 75,6^\circ}$



2) De plus, on a : $r = \frac{\pi}{2} - i$

Pour qu'il y ait guidage du rayon (i.e. réflexion totale pour i à l'interface cœur/gaine) il faut donc :

$$r \leq \frac{\pi}{2} - i_c \Rightarrow r \leq \frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \quad \textcircled{1}$$

• De plus, comme il y a toujours réfraction à l'interface air/cœur (la lumière incidente va vers un milieu plus réfringent, avec $n_{\text{air}} = n_0 = 1 < n_1$) : $n_0 \cdot \sin \theta = n_1 \cdot \sin r$ $\textcircled{2}$

• $\textcircled{1}$ et $\textcircled{2}$ donnent :

$$\begin{aligned} \sin \theta &= n_1 \sin r \leq n_1 \cdot \sin \left[\frac{\pi}{2} - \arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \right] \\ &\leq n_1 \cdot \cos \left[\arcsin\left(\frac{n_2}{n_1}\right) \right] \end{aligned}$$

Donc :

$$\begin{aligned}\sin \theta &\leq n_1 \cdot \sqrt{1 - \sin^2 \left[\arcsin \left(\frac{n_2}{n_1} \right) \right]} \\ &\leq n_1 \cdot \sqrt{1 - \left(\frac{n_2}{n_1} \right)^2} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2}\end{aligned}$$

On en déduit, pour la fibre Silice/Silicone : $\theta_0 = \arcsin \left(\sqrt{n_1^2 - n_2^2} \right) = 21,3^\circ$

3) $\text{O.N.}_{\text{Silice/Silicone}} = 0,363$ et $\text{O.N.}_{\text{AsGa}} = 2,49$

Comme :

- Puisque $\text{O.N.}_{\text{Silice/Silicone}} < 1$, si $\theta > \theta_0$ alors il n'y a pas guidage optique dans la fibre Silice/Silicone.
- $\text{O.N.}_{\text{AsGa}} > 1$, on en déduit que toute la lumière qui pénètre dans la fibre, quelle que soit l'angle d'incidence $|\theta| \leq 90^\circ$, est transporté dans la fibre par série de réflexion totale au niveau de l'interface cœur/gaine.

IV Méthode de Bessel

1) Puisque $D = \overline{AO} + \overline{OA'} = \overline{OA'} - \overline{OA}$, on a : $\overline{OA'} = D + x$

2) La relation de conjugaison de Descartes $\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{f'}$ devient :

$$\frac{1}{D+x} - \frac{1}{x} = \frac{1}{f'} \Leftrightarrow \boxed{x^2 + D \cdot x + f' D = 0} \quad (*)$$

3) Les racines de ce polynôme doivent être réelles pour avoir une signification physique (x notant une distance algébrique).

Le discriminant de ce polynôme doit donc être positif :

$$\Delta = D^2 - 4 \cdot D \cdot f' = D(D - 4f') > 0 \Leftrightarrow \boxed{D > 4f'} \Leftrightarrow \boxed{D_{\min} = 4f'}$$

Retenir : Pour observer, avec une lentille convergente, une image réelle à partir d'un objet réel, il est obligatoire d'imposer une distance entre l'objet et l'écran telle que : $D > 4f'$.

4) Les racines réelles du polynôme (*) sont :

$$\left\{ \begin{array}{l} \overline{O_1A} = x_1 = \left\langle \frac{-b + \sqrt{\Delta}}{2a} \right\rangle = \frac{-D + \sqrt{\Delta}}{2} \rightarrow \boxed{x_1 = \frac{-D + \sqrt{D \cdot (D - 4f')}}{2}} \\ \overline{O_2A} = x_2 = \left\langle \frac{-b - \sqrt{\Delta}}{2a} \right\rangle = \frac{-D - \sqrt{\Delta}}{2} \rightarrow \boxed{x_2 = \frac{-D - \sqrt{D \cdot (D - 4f')}}{2}} \end{array} \right.$$

On en déduit que O_1 et O_2 sont symétriques l'un de l'autre par rapport au milieu de AA' .

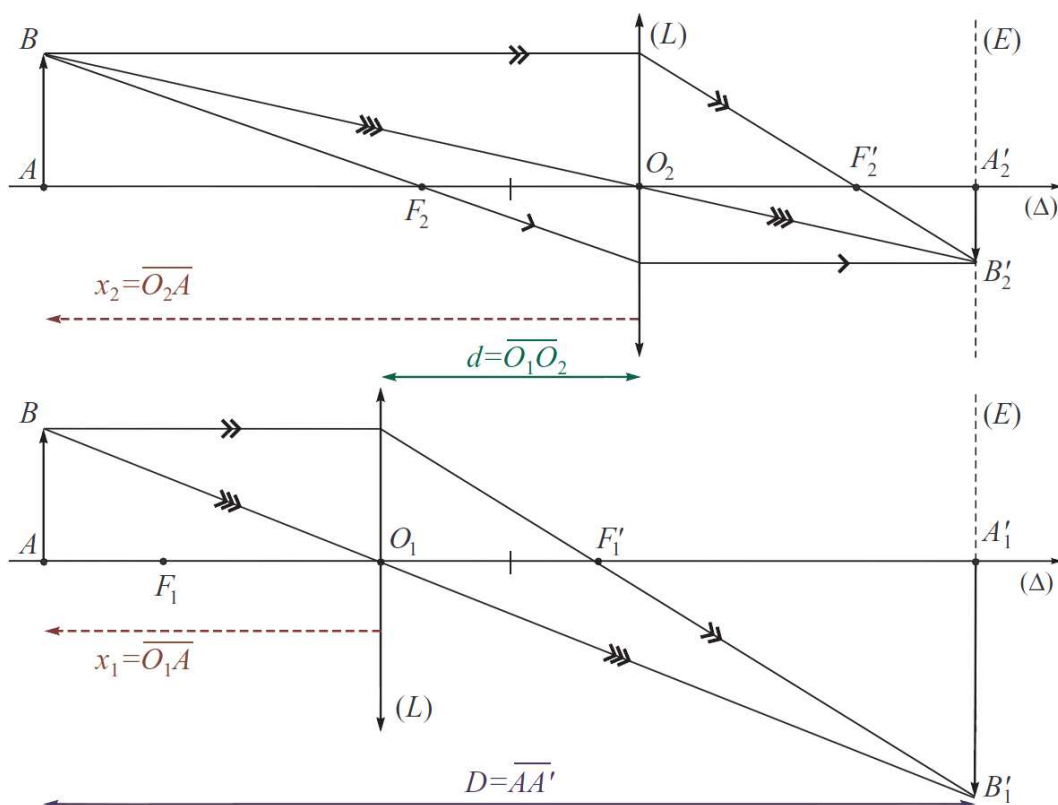
5) Les deux constructions possibles sont représentées ci-contre.

L'image $A'_1B'_1$ est réelle, renversée et agrandie par rapport à l'objet AB ($|G_{t1}| > 1$). Quant à l'image $A'_2B'_2$, elle est réelle, renversée et réduite ($|G_{t2}| < 1$).

Cf. Figures page suivante.

6) Plus précisément :

$$\left. \begin{array}{l} G_{t1} = \frac{\overline{A'_1B'_1}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_1A'}}{\overline{O_1A}} = \frac{D+x_1}{x_1} = \frac{-D + \sqrt{\Delta}}{D + \sqrt{\Delta}} \\ G_{t2} = \frac{\overline{A'_2B'_2}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{O_2A'}}{\overline{O_2A}} = \frac{D+x_2}{x_2} = \frac{D + \sqrt{\Delta}}{-D + \sqrt{\Delta}} \end{array} \right\} \rightarrow \boxed{G_{t1} \cdot G_{t2} = 1} \rightarrow G_{t1} = \frac{1}{G_{t2}}$$



7) De la connaissance de x_1 et x_2 on en déduit la distance $d = \overline{O_1O_2}$ séparant les deux positions de la lentille qui conduisent à deux images réelles $A'_1B'_1$ et $A'_2B'_2$ à la distance D de l'objet AB :

$$d = \overline{O_1O_2} = \overline{O_1A} + \overline{AO_2} = x_1 - x_2 \Rightarrow \text{soit : } \boxed{d = \sqrt{\Delta}}$$

Comme $d^2 = D^2 - 4Df'$, la distance focale image f' de \mathcal{L} s'exprime en fonction des seules distances d et D :

$$\boxed{f' = \frac{D^2 - d^2}{4D}}$$

8)

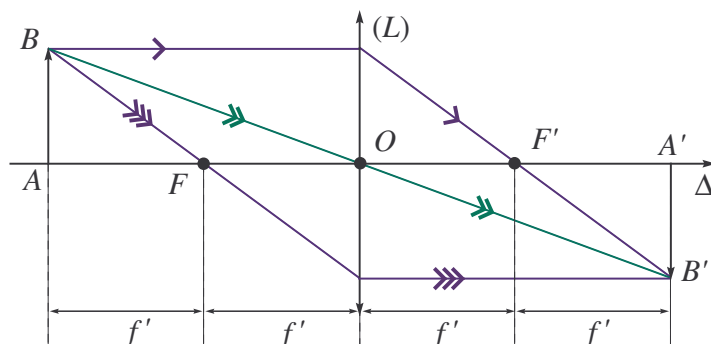
$$\left. \begin{array}{l} f' \approx 14,1699 \text{ cm} \\ s_{\text{exp}}(f') \approx 0,1906 \text{ cm} \\ u(f') = \frac{s_{\text{exp}}(f')}{\sqrt{8}} \approx 0,0674 \text{ cm} \\ \Delta f' = t_8 \cdot u(f') \approx 0,1597 \text{ cm} \end{array} \right\} \Rightarrow \boxed{f' = (14,2 \pm 0,2) \text{ cm}}$$

9) dans le cas où $D = 4f'$, $\Delta = 0$ (cf. 3)). Alors $x_1 = x_2 = -\frac{D}{2} = -2f'$.

C'est la situation où la lentille est dans le plan médiateur de $[A, A']$

Alors : $O_1 = O_2$, $A'_1B'_1 = A'_2B'_2$ et $G_{t_1} = G_{t_2} = -1$.

Dans ce cas : $\overline{AF} = \overline{FO} = \overline{OF'} = \overline{F'A'} = f'$: on parle de montage « 4f »



10) • On se place dans la situation de la méthode de Bessel ($D > 4f'$), c'est-à-dire celle où on recueille une image réelle à partir d'un objet réelle. On rapproche ensuite l'écran de l'objet et on essaye de récupérer une image en rapprochant également de l'objet la lentille. On procède de même jusqu'à ne plus pouvoir diminuer D : alors l'image est renversée et a la même taille que l'objet. Comme $D = x_E - x_O = 4f'$, on en déduit $f' = \frac{D}{4}$

• Puisque $f' = \frac{x_E - x_O}{4}$ on en déduit :

$$u(f') = \sqrt{\left(\frac{u(x_E)}{4}\right)^2 + \left(\frac{u(x_A)}{4}\right)^2} = \frac{1}{4}\sqrt{u^2(x_E) + u^2(x_A)}$$

Avec, en tenant compte des incertitude-type due à la lecture de chacun des abscisses et de l'incertitude-type de type A due aux mesures répétées (en nombre N) pour estimer correctement x_E :

$$u_{\text{lect}}(x_A) = u_{\text{lect}}(x_E) = u_{\text{lect}} = \frac{1 \text{ mm}}{\sqrt{12}} \quad \text{et} \quad u_{\text{répétabilité}}(x_E) = \frac{s_{\text{exp}}(x_E)}{\sqrt{N}}$$

On en déduit :

- l'incertitude-type sur x_A (l'objet restant fixe) : $u(x_A) = u_{\text{lect}}(x_A)$

- l'incertitude-type composée pour x_E : $u(x_E) = \sqrt{u_{\text{lect}}^2(x_E) + u_{\text{répétabilité}}^2(x_E)}$

Au final, pour un intervalle de confiance de 95% :

$$\Delta f' \approx 2.u(f') = \frac{1}{2}\sqrt{2.u_{\text{lect}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2}(x_E)$$

V Construction avec lentilles minces

