

Devoir Surveillé n°2 - PTSI - 20 Novembre

Thèmes : Signaux - Molécules - Cinétique - Durée : 4h

Consignes :

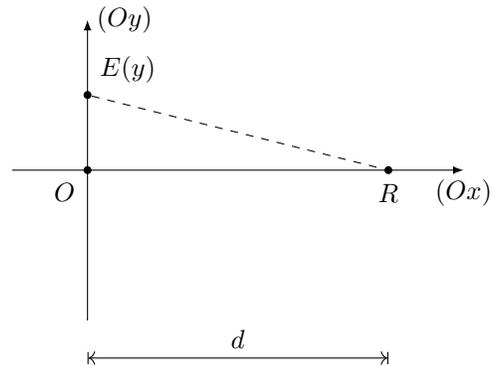
- L'usage de la calculatrice est interdit.
- Les expressions littérales seront encadrées, et les applications numériques soulignées en couleur. **Une application numérique sans unité sera considérée fautive.**
- Si vous constatez ce qui vous semble être une erreur d'énoncé, indiquez le sur votre copie. Vérifiez tout de même que l'erreur ne provient pas de vous (homogénéité, ordre de grandeur, etc.).

1 Concept d'une lentille au profil parabolique

Nous cherchons à retrouver le profil parabolique ou localement sphérique d'une lentille optique en utilisant la propagation et le déphasage de signaux sinusoïdaux.

Un émetteur E (figure de droite) est placé sur l'axe (Oy) à une ordonnée y variable. Le signal émis se modélise par un signal sinusoïdal $s_{E_y}(t) = A \cos(\omega t + kd + \varphi_y)$, avec k la pulsation spatiale, ω la pulsation temporelle de l'onde et c sa célérité. Ce signal est reçu par un récepteur R se situant à une distance d de l'origine sur l'axe (Ox) .

Dans un premier temps nous allons chercher une condition à y fixé pour que le signal reçu en R ait une phase nulle à l'origine des temps. Nous verrons ensuite à quel profil de phase cela correspond et enfin la manière de construire ce profil optiquement.



1. Comment sont reliées la fréquence f et la pulsation ω ? Comment sont reliées la longueur d'onde λ et la pulsation spatiale k ? Rappeler l'expression de la relation de dispersion entre ω et k .

$$\begin{aligned} /1 \quad \omega &= 2\pi f \text{ et } k = 2\pi/\lambda \\ /1 \quad \omega &= kc \end{aligned}$$

2. Identifier, dans l'expression donnée, la phase à l'origine des temps du signal émis. Écrire la forme mathématique d'un signal dont la phase à l'origine des temps est nulle.

Phase à l'origine des temps du signal émis : $kd + \varphi_y$ (terme qui reste dans la fonction $x \rightarrow \cos(x)$ lorsque $t = 0$). Un signal dont la phase à l'origine des temps est nulle s'écrit $A \cos(\omega t)$

$$\begin{aligned} /1 \quad &\text{identifier } kd + \varphi_y \\ /1 \quad &\text{Écrire un signal } A \cos(\omega t). \end{aligned}$$

3. Déterminer la distance entre E et R en fonction de y et d . En déduire la durée Δt_y mise par le signal pour effectuer cette distance.

En utilisant le théorème de Pythagore dans le triangle OER rectangle en O : $[ER] = \sqrt{d^2 + y^2}$. La célérité de l'onde étant notée c , $\Delta t_y = \sqrt{d^2 + y^2}/c$.

$$\begin{aligned} /1 \quad [ER] &= \sqrt{d^2 + y^2} \\ /1 \quad \Delta t_y &= \sqrt{d^2 + y^2}/c \end{aligned}$$

4. Écrire le signal $s_{R \leftarrow E_y}(t)$ reçu en R qui a été émis par E en supposant les amplitudes identiques, en fonction de A , ω , kd , φ_y et Δt_y .

Le signal $s_{R \leftarrow E_y}(t)$ correspond au signal $s_{E_y}(t)$ reçu avec un retard temporel Δt_y et sans atténuation (amplitudes identiques) : $s_{R \leftarrow E_y}(t) = A \cos(\omega(t - \Delta t_y) + kd + \varphi_y)$

$$/1 \quad s_{R \leftarrow E_y}(t) = s_{E_y}(t - \Delta t_y)$$

5. Sachant que quelque soit la valeur de y , le signal reçu en R a une phase nulle à l'origine des temps, en déduire l'expression de φ_y en fonction uniquement de y , d et k .

Nous cherchons les valeurs de φ_y vérifiant $\omega(t - \Delta t_y) + kd + \varphi_y = 0$ pour que la phase à l'origine des temps soit nulle (modulo 2π pour être exact mais nous pouvons toujours nous ramener à cette égalité en redéfinissant l'origine des temps). L'égalité donne $\varphi_y = k\sqrt{d^2 + y^2} - kd$ en utilisant l'expression de Δt_y et la relation de dispersion.

$$/1 \quad \varphi_y = k\sqrt{d^2 + y^2} - kd$$

6. En supposant que $y \ll d$, donner l'expression à l'ordre 2 en y/d de φ_y . On rappelle que $\sqrt{1 + \varepsilon} \simeq 1 + \varepsilon/2$ pour $\varepsilon \ll 1$.

$$\varphi_y = kd\sqrt{1 + (y/d)^2} - kd \simeq kd \left(1 + \frac{y^2}{2d^2}\right) - kd = \frac{ky^2}{2d} \quad /1 \quad \varphi_y \simeq \frac{ky^2}{2d}$$

Nous allons chercher à interpréter ce dernier résultat et déterminer un moyen d'appliquer ce profil de phase à un front d'onde initialement plan.

7. Déterminer la différence de marche entre un rayon lumineux monochromatique provenant de E arrivant en R et un autre rayon provenant de O arrivant en R, en supposant $y \ll d$. Commenter la réponse à la question précédente.

$$\delta = d\sqrt{1 + (y/d)^2} - d \simeq \frac{y^2}{2d}. \text{ La phase } \varphi_y = \frac{2\pi\delta}{\lambda} \text{ s'interprète comme un déphasage entre deux rayons reçus en R : celui provenant de E et celui provenant de O.} \quad /1 \quad \delta \simeq \frac{y^2}{2d} \quad /1 \text{ Déphasage entre (ER) et (OR).}$$

8. Soit deux rayons lumineux monochromatiques parallèles de longueur d'onde λ , l'un traversant un verre d'épaisseur e et d'indice optique n , et l'autre se propageant dans l'air, dont l'indice optique sera pris égal à 1. Schématiser la situation puis donner une expression de différence de marche choisie négative entre ces deux rayons après traversée de la lame de verre en fonction de n et e .

La marche d'un rayon lumineux dans l'air sur une distance e est $n_{\text{air}}e \simeq e$ et celle dans du verre d'indice n sur la même distance est ne . La différence de marche entre les deux s'en déduit : $e - ne$. Comme $n > 1$ on a bien une différence négative. /1 $\delta = e(1 - n)$

Les deux questions suivantes nécessitent une prise d'initiative plus importante de votre part.

9. Dédurre de l'expression précédente qu'une lentille de rayon $r \ll d$ et d'épaisseur vérifiant $e(y) = \frac{r^2 - y^2}{2d(n-1)}$ dont une face est plane et est placée dans le plan $x = 0$ peut introduire le profil de déphasage recherché φ_y sur un front d'onde plan pour $|y| \leq r$. Commenter.

D'après la réponse à la question 7, φ_y peut s'interpréter comme le déphasage entre un rayon provenant passant par (O, y) et passant par l'origine. Soit deux trajets que peut emprunter la lumière parallèles entre eux, l'un confondu avec l'axe (Ox) et l'autre passant par le point (O, y) . Notons $e(y)$ l'épaisseur de la lentille à l'ordonnée y . En utilisant la démarche de la réponse à la question 8, la différence de marche entre ces deux trajets vaut

$$\delta' = \underbrace{(e(0) - e(y))}_{\text{chemin}(y):\text{air}} + \underbrace{e(y)n}_{\text{chemin}(y):\text{verre}} - \underbrace{e(0)n}_{\text{chemin}(y=0):\text{verre}} = (e(0) - e(y))(1 - n).$$

En utilisant l'expression proposée par l'énoncé, on constate bien que $\delta' = \frac{-y^2}{2d}$. Cette différence de marche est l'opposé de celle déterminée à la question 7 (dans le cas où $y \ll d$ ce qui est vérifié vu que $y \leq r \ll d$), elle se compensent. Si l'on considère l'ensemble du trajet d'un rayon lumineux, les rayons traversant la lentille et arrivant en R sont en phase. L'expression $e(y) = ay^2 + b$ est l'équation d'une parabole, d'où le nom de lentille au profil parabolique.

- /1 Comparaison d'un trajet optique le long de l'axe (Ox) et un autre à une distance y de l'axe. Un schéma représentant la situation suffit.
/1 Expression de la différence de marche δ'
/1 $y \leq r \ll d$ impose $\delta \simeq \frac{y^2}{2d}$.
/1 $\delta + \delta' = 0$ ou commentaire.

10. Schématiser la lentille, un front d'onde plan avant celle-ci et le front d'onde à sa sortie. On utilisera le fait que le profil d'une courbe $x = \frac{y^2}{2R}$ est confondu pour $x \ll R$ avec un cercle de rayon R et de centre $(x = R, y = 0)$: cela permettra de reporter sur le schéma la courbure de la lentille et celle du front d'onde.

/1 Lentille schématisée dans le bon sens.
 /1 Front d'onde plan et centré sur R.
 /1 Lentille de centre C plus éloigné du centre optique que R.
 /1 Courbure de la lentille et/ou dimension de la lentille.

Sur la figure :
 R est en $x = d$, C est en $x = \frac{d}{n-1} - \frac{r^2}{2d(n-1)} \simeq \frac{d}{n-1}$. Une proposition de représentation est de placer C deux fois plus loin de l'origine que R car $n-1 \simeq 0,5$ pour le verre, soit C en $x \simeq 2d$.

2 Décomposition de l'éthanal

On étudie la décomposition de l'éthanal CH_3CHO en CH_4 et CO . Tous les composés sont gazeux. On place n_0 moles d'éthanal seul dans une enceinte fermée, indéformable, de volume V à la température T . À l'instant initial, la pression dans l'enceinte est notée p_0 .

11. Écrire l'équation de réaction. Représenter la structure de Lewis des molécules mentionnées dans l'énoncé sachant que l'éthanal présente une double liaison $\text{C}=\text{O}$ et que la forme prédominante du monoxyde de carbone ne présente pas de lacune électronique.

L'équation de la réaction est : $\text{CH}_3\text{CHO}_{(g)} = \text{CH}_4_{(g)} + \text{CO}_{(g)}$

$\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\overset{\ominus}{\text{O}} \\ | \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}, \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}-\text{C}-\text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{ et } \overset{\ominus}{\text{C}} \equiv \overset{\oplus}{\text{O}}$

/1 équation
 /1 respect de l'octet (ou présence d'une lacune)
 /1 respect du nombre d'électrons de valence.

12. L'éthanal est miscible dans l'eau alors que le monoxyde de carbone et le méthanal le sont peu (entre 20 et 30 mg/L à température ambiante). Justifier. On commentera particulièrement l'électronégativité des éléments présent dans le monoxyde de carbone et la position des charges partielles.

L'éthanal est polaire alors que le méthane ne l'est pas. Le monoxyde de carbone présente la particularité de ne pas respecter l'électronégativité dans sa représentation de Lewis, signe qu'il est moins polaire qu'une double liaison CO classique. En réalité la molécule est considérée comme étant apolaire.

/1 polaire/apolaire
 /1 particularité du monoxyde de carbone.

13. Exprimer le nombre d'oxydation du carbone dans chaque molécule.

Pour l'éthanal, le carbone relié à l'oxygène est 1 l'autre est -3. Il faut faire une moyenne pour avoir le nombre d'oxydation du carbone dans la molécule : -1. Pour le Méthane -4 et pour le monoxyde de carbone +2.

/1 Nombre d'oxydation Méthane et monoxyde de carbone
 /1 Moyenne pour le méthanal

14. Construire le tableau d'avancement à l'instant t en fonction de l'avancement $\xi(t)$.

À tout instant t , $n_1 = n_0 - \xi$, $n_2 = \xi$ et $n_3 = \xi$. L'indice "éq" correspond à l'état d'équilibre final (s'il est atteint) : $n_{1,\text{éq}} = n_0 - \xi_{\text{éq}}$, $n_{2,\text{éq}} = \xi_{\text{éq}}$ et $n_{3,\text{éq}} = \xi_{\text{éq}}$.

/1

15. Montrer que l'on peut suivre l'avancement par la mesure d'une seule grandeur physique.

La pression totale dans l'enceinte vérifie à l'instant t (Gaz parfait + loi de Dalton) : $p = (n_0 + \xi)RT/V = (1 + \xi/n_0)p_0$ avec p_0 la pression initiale dans l'enceinte. L'avancement de la réaction est obtenu en suivant la pression dans l'enceinte : $\xi = n_0(p/p_0 - 1)$ /1

On constate expérimentalement que la fonction $F(t) = -\frac{p(t) - p_0}{p(t) - 2p_0}$ est proportionnelle à t .

16. Montrer qu'une réaction d'ordre 2 est compatible avec ces résultats.

Pour une réaction d'ordre 2, la vitesse de disparition du réactif vérifie $-\dot{c} = kc^2$ où k est la constante de vitesse de la réaction et c la concentration du réactif. Après séparation des variables et intégration, $-V/n + V/n_0 = -kt$ avec $n = n_0 - \xi = n_0(-p/p_0 + 2)$ ce qui donne : $-\frac{p - p_0}{p - 2p_0} = \frac{n_0 k}{V} t$, expression qui est bien proportionnelle à t pour un volume et quantité de matière fixé. /1 Ordre 2 : expression de C ou n en fonction du temps, demi-point pour l'équation différentielle seulement. /1 Expression de $F(t) = \frac{n_0 k}{V} t$

17. Calculer le temps de demi-réaction.

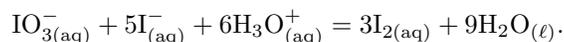
$t_{1/2} = \frac{V}{kn_0} = \frac{RT}{kp_0}$. Pas d'AN possible sans au moins deux de ces grandeurs à l'état initial : température, volume, pression et quantité de matière. /1

18. Même question pour un volume $2V$.

Le temps de demie-vie sera deux fois plus grand (réaction deux fois plus lente), toute chose égale par ailleurs. /1

3 Constante d'équilibre

On étudie la réaction dans l'eau solvant :



Un bécher contient initialement la solution :



On mesure à l'équilibre une concentration en H_3O^+ de $2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

19. Proposer un tableau d'avancement volumique.

Le tableau doit faire apparaître les concentrations initiales et l'avancement molaire (" x " et non pas " ξ "). L'acide chlorhydrique étant un acide fort (d'après vos connaissances, cf exemple du cours), il se dissocie entièrement en H_3O^+ dont la concentration sera celle donnée pour HCl. /1 Tableau contenant des concentrations /1 État initial : concentration des ions oxonium à 10^{-3} mol/L .

20. En constatant la valeur du pH dans l'état final, en déduire le réactif limitant. Comment appelle-t-on ce type de réaction ?

La concentration des ions oxonium étant très faible devant la quantité de matière initiale, on en déduit que ces ions ont été presque entièrement consommés. Les ions oxonium sont limitant. La réaction est quasi-totale. /1 ions oxonium limitant /1 réaction totale ou quasi-totale.

21. En déduire l'ordre de grandeur de la constante d'équilibre.

Soit $C_0 = 10^{-1} \text{ mol/L}$, $C_1 = 10^{-3} \text{ mol/L}$ et $C_2 = 2,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/L}$. La réaction étant totale, la concentration des espèces dans l'ordre est : $C_0 - x_{eq}$, $C_0 - 5x_{eq}$, $C_1 - 6x_{eq} = C_2$ et $3x_{eq}$, avec $x_{eq} \simeq C_1/6$ la réaction étant quasi-totale. Les valeurs $C_0 - C_1/6$ et $C_0 - 5C_1/6$ sont à peu près égales à C_0 (erreur de 1% au maximum). On déduit l'expression de la constante d'équilibre à partir du quotient de réaction à l'équilibre via la loi d'action des masses : $K = \frac{(3C_1/6)^3 C_2^{0,9}}{C_0^6 C_2^6}$ soit $K \simeq 10^{47}$ /1 $x_{eq} \simeq C_1/6$ /1 $C_0 - 5x_{eq} \simeq C_0 - x_{eq} \simeq C_0$ pour une valeur approchée. /1 Expression de K /1 AN

On se propose de déterminer la constante d'acidité K_A de l'acide éthanoïque associée à l'équilibre :



On mesure la conductivité d'une solution d'acide éthanoïque de concentration $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans un thermostat à 25°C . On obtient : $\sigma = 17,5 \text{ mS} \cdot \text{m}^{-1}$.

22. Proposer un tableau d'avancement volumique. L'écrire en fonction du coefficient de dissociation, noté α , correspondant à la quantité de réactif ayant réagi divisé par la quantité initiale de réactif.

	CH_3COOH	H_2O	CH_3COO^-	H_3O^+	/1
EI	C				
EF	$C(1 - \alpha)$		$C\alpha$	$C\alpha$	

23. Exprimer le coefficient de dissociation α en fonction de $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+)$, $\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)$, C et σ .

$$\sigma = [\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-)] C\alpha \quad /1$$

24. Exprimer la constante d'équilibre K_A de la réaction en fonction de α , C et C^0 .

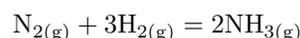
$$K_A = \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]} = \frac{C\alpha^2}{C^0(1 - \alpha)} \quad /1$$

25. Faire l'application numérique pour α puis pour la constante d'équilibre, un ordre de grandeur suffira.

La 1^{re} relation nécessite $C = 10 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ par homogénéité et conduit à $\alpha = 4,5 \cdot 10^{-2}$ (dissociation à moins de 5%).
 La 2^e relation utilise des activités sans dimension $a = \frac{C}{C^0}$ avec $C^0 = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.
 Donc, il faut reprendre $C = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On obtient $K_A = 2,1 \cdot 10^{-5}$ et $\text{p}K_A = 4,7$.

Données : conductivités ioniques molaires ($\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$) $\lambda^\circ(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$ et $\lambda^\circ(\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,1$.

On réalise la synthèse de l'ammoniac à la température d'inversion T_1 de l'équilibre (la constante d'équilibre vaut 1 à cette température par définition) et sous $P = 500 \text{ bar}$ en partant d'un mélange 20% N_2 , 60% H_2 , 20% NH_3 .



26. Dans quel sens le système évolue-t-il vers l'équilibre ?

$$Q_{\text{E.I.}} = \left(\frac{P_{\text{NH}_3}^2 P^{0^2}}{P_{\text{N}_2} P_{\text{H}_2}^3} \right)_{\text{E.I.}} = \left(\frac{n_{\text{NH}_3}^2 n_{\text{tot}}^2 P^{0^2}}{n_{\text{N}_2} n_{\text{H}_2}^3 P^2} \right)_{\text{E.I.}} \quad \begin{array}{l} /1 \text{ expression } Q \\ /1 \text{ valeur} \\ /1 \text{ } Q < K \Rightarrow \text{sens direct} \end{array}$$

$$Q_{\text{E.I.}} = \frac{20^2 \times 100^2}{20 \times 60^3 \times 500^2} = 3,7 \cdot 10^{-6}$$

$Q_{\text{E.I.}} < K^0$ implique que l'évolution se fera dans le sens direct.

*** Fin du sujet ***