DS 4

Optique ondulatoire : Mesures à l'interféromètre de Michelson Oxydo-réduction en phase aqueuse : électrolyse, accus

EXERCICE 1 : Evaluation interférométrique de la durée d'un train d'onde

On cherche dans cette partie à faire une mesure de la largeur spectrale (donc de la durée moyenne du train d'onde τ_0) de la raie $\lambda_0 \approx 500$ nm du mercure (Hg). Pour cela on utilise un interféromètre de Michelson et ce afin de réaliser une mesure interférométrique par division d'amplitude.

IV.1 - Description de l'interféromètre de Michelson idéal

On considère en **figure 3** (page 13) l'interféromètre de Michelson dans sa représentation « idéale », constitué par une lame semi-réfléchissante infiniment fine séparatrice [Sp], dont les facteurs de transmission et de réflexion valent 0,5 et par deux miroirs plans [M1] et [M2]. Les miroirs [M1] et [M2] sont réglés orthogonalement l'un à l'autre, de façon à observer des franges d'égale inclinaison.

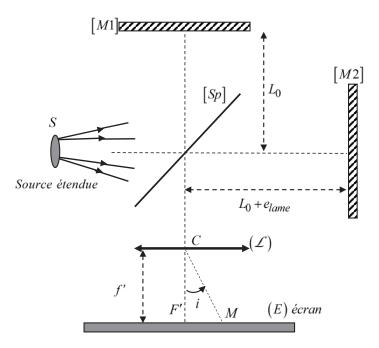


Figure 3 – Représentation simplifiée et « idéale » de l'interféromètre de Michelson

Le miroir [M1] est situé à une distance L_0 de la séparatrice.

Le miroir [M2] est situé à une distance $L_0 + e_{lame}$ de la séparatrice.

L'écran est placé dans le plan focal image d'une lentille mince convergente (\mathcal{L}) de distance focale $f' \approx 1 \, m$, de centre C, utilisée dans les conditions de Gauss. Le tout est plongé dans l'air d'indice assimilé à l'indice du vide : $n_{air} = n_{vide} = 1$.

On éclaire l'interféromètre avec une source spatialement étendue, considérée ici monochromatique de longueur d'onde $\lambda_0 = 500 \, nm$.

- **Q28.** Par un schéma équivalent du montage interférentiel, expliquer pourquoi on appelle cette configuration le montage en « lame d'air ». Représenter sur votre schéma deux rayons qui interfèrent en un point M de l'écran, caractérisé par l'inclinaison angulaire $i_{(M)} = (\overrightarrow{CF'}, \overrightarrow{CM})$.
- **Q29.** Montrer que la différence de marche δ entre les deux ondes qui interfèrent en M (par division d'amplitude) est donnée par $\delta = 2e_{lame}\cos(i)$. Donner l'expression de l'intensité lumineuse au point M. Quel est l'aspect de la figure d'interférence observée sur l'écran ?

IV.2 - Largeur spectrale d'une raie d'émission

La transition radiative d'un atome conduit à l'émission d'un train d'onde de durée finie τ_0 . La raie spectrale correspondante n'est donc pas strictement monochromatique. On a alors une raie spectrale centrée sur $v_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$, de largeur caractéristique à mi-hauteur $\Delta v = \frac{1}{\tau_0} \ll v_0$. L'intensité émise au niveau de la source appartenant au domaine spectral [v; v+dv] s'écrit alors $dI_0 = I_v(v)dv$ où $I_v(v)$ est l'intensité spectrale, fonction qui caractérise le spectre fréquentiel d'émission. On modélise l'intensité spectrale $I_v(v)$ de la raie verte du mercure par un profil rectangulaire comme sur la **figure 4**.

Dans notre modèle de raie rectangulaire, l'intensité totale de la source est donc donnée par :

$$I_0 = \int_{v_0 - \Delta v}^{v_0 + \Delta v} I_v(v) dv = I_{vm} \cdot \Delta v.$$

On éclaire l'interféromètre de Michelson de la **figure 3** (page 13) avec une lampe à vapeur de mercure dont on a isolé la raie verte de fréquence centrale $v_0 = \frac{c}{\lambda_0}$ avec $\lambda_0 = 500$ nm.

On observe les interférences à la fois sur l'écran et au moyen d'un détecteur ponctuel supplémentaire que l'on place au foyer image F' de la lentille de projection (\mathcal{L}) .

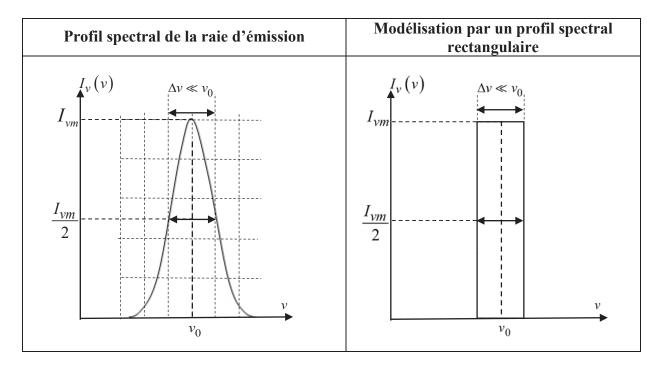


Figure 4 – Profils de raie

- Q30. Expliquer pourquoi on pourrait observer des brouillages. Exprimer la différence Δp d'ordre d'interférence en M entre une radiation de fréquence v_0 et une autre de fréquence $v_0 + \frac{\Delta v}{2}$. On suppose qu'on a réglé l'interféromètre au contact optique et qu'on « chariote » (déplace en translation) le miroir [M2].
- Q31. Par un raisonnement semi-quantitatif, exprimer la valeur e_{lim} de la distance e_{lame} correspondant à la frontière entre une vision en F' d'anneaux bien contrastés et une perte de contraste au centre de ceux-ci.

Calcul de l'intensité observée en F'

- Q32. Déterminer l'intensité dI(F') donnée sur l'écran par une petite bande du spectre de largeur spectrale dv en fonction, entre autre, de $\tau(F') = \frac{\delta(F')}{c}$. À quoi correspond physiquement $\tau(F')$?

 Exprimer p(F', v), l'ordre d'interférence en F' pour une radiation de fréquence v en fonction de $\tau(F')$.
- Q33. Calculer alors l'intensité totale I = I(F') donnée sur l'écran par la totalité du spectre de la source de lumière (en fonction de $\tau(F')$); mettre le résultat sous la forme :

$$I = I(F') = Cste \times \left[1 + \Gamma(\tau(F')) \cdot \cos(2\pi v_0 \tau(F'))\right]$$
 où $\Gamma(\tau(F'))$ est une fonction de $\tau(F')$ à « variation lente » appelée « facteur de visibilité ».

Q34. Tracer le graphe de l'intensité $I(\tau(F'))$ en fonction de $\tau(F')$. Quelle est la valeur de $\tau(F')$ correspondant à la première annulation de contraste ? Comparer avec la durée du train d'onde et commenter.

Un moteur permet de translater le miroir mobile [M2] à la vitesse constante V_0 à partir de la position du contact optique.

Q35. On arrête la translation de [M2] à la valeur de 15,00 mm (à partir du contact optique) lorsque la première annulation de contraste est observée à l'écran. Déterminer la valeur expérimentale $\Delta v_{\rm exp}$ de Δv . Conclure sur la durée du train d'onde.

Document 3 - Raies spectrales

En pratique, les raies n'ont pas une fréquence parfaitement déterminée mais s'étalent sur une bande de fréquence. Les raisons de cet élargissement sont multiples :

- élargissement naturel : le principe d'incertitude relie la durée de vie ΔT d'un état excité et la précision de son niveau énergétique ΔE , ainsi le même niveau excité a des énergies légèrement différentes dans différents atomes. Cet effet est assez faible (typiquement quelques MHz), environ 100 MHz pour les fréquences optiques ;
- élargissement Doppler : l'effet Doppler provoque un décalage vers le rouge ou vers le bleu du rayonnement selon que la source s'éloigne ou se rapproche de l'observateur. Dans un gaz, toutes les particules sont en mouvement dans toutes les directions, ce qui provoque un élargissement des raies spectrales. La vitesse des particules dépend de leur température : plus la température du gaz est élevée, plus les différences de vitesses sont grandes et plus les raies sont larges. Cet effet est typiquement 100 fois plus intense que l'élargissement naturel ;
- élargissement collisionnel : la collision entre particules (atomes ou molécules) modifie légèrement leurs niveaux énergétiques, d'où l'élargissement des raies. La grandeur de cet effet dépend de la densité du gaz.

Source : d'après des données de Wikipédia, 2018

EXERCICE 2: Nickelage

On se propose ici de recouvrir d'une couche mince de nickel, une électrode de fer. On réalise pour cela l'électrolyse d'une solution de sulfate de nickel (Ni^{2+} , SO_4^{2-}), de concentration égale à 1 mol.l⁻¹ et de pH = 5. L'autre électrode est une électrode de platine, inattaquable. On utilise un générateur de tension de f.e.m. e.

- 32) Identifier les réactions rédox susceptibles de se produire à l'anode et à la cathode.
- 33) Faire un schéma de l'électrolyseur faisant clairement apparaître l'anode, la cathode et le générateur de tension dont on indiquera la polarité, par le fléchage de la f.e.m. e. On précisera aussi le sens de circulation du courant électrique et celui des électrons.
- **34)** D'un point de vue purement thermodynamique quelle différence de potentiel minimale doit imposer le générateur pour amorcer l'électrolyse souhaitée ?
- 35) En pratique, pour un courant de 1,8 A, il faut ajouter des surtensions anodique et cathodique respectivement égales à 0,6 V et 0,1 V en plus d'une surtension notée $U_r = 0,15$ V.
 - a) A quoi peut correspondre la surtension U_r?
 - **b)** Quelle est alors la tension délivrée par le générateur ?
- **36)** En considérant le rendement faradique égal à 100 %, quelle masse de nickel peut-on déposer en une heure avec ce courant de 1,8 A?
- 37) En réalité, la masse déposée est de 1,75 g. Quelle est la raison de la différence observée ?
- 38) La figure 10 donne l'allure des courbes intensité-potentiel obtenues expérimentalement.

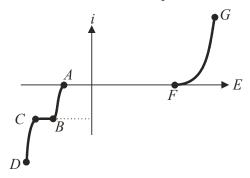


Figure 10 - Allure des courbes intensité-potentiel.

- a) Associer à chacune des parties AB, CD et FG une demi-équation rédox.
- **b)** Pour améliorer ce rendement, préconisez-vous de légèrement augmenter ou diminuer la tension délivrée par le générateur ?

Données

Masse molaire du nickel: 58,7 g.mol⁻¹.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Nombre d'Avogadro : $N = 6.022.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante de Faraday : 1 Faraday = 96 500 C.mol⁻¹ = N.e (e = charge élémentaire d'un proton).

Potentiels d'oxydo-réduction

 $E^{\circ}(H^{+}/H_{2}) = 0,000 \text{ V}$; $E^{\circ}(O_{2}/H_{2}O) = 1,23 \text{ V}_{/ESH}$; $E^{\circ}(Ni^{2+}/Ni) = -0,23 \text{ V}_{/ESH}$.

On assimilera $\frac{RT}{F}$.ln(x) à 0,06.log (x).

EXERCICE 3: Pile au Lithium

G / Chimie générale et structurale

- G1. Donner le nom de la famille d'éléments à laquelle appartient le lithium ; citer au moins deux autres éléments de cette famille.
- G2. Expliquer le caractère fortement réducteur du lithium.
- G3. Analyser pourquoi le lithium métallique n'existe pas à l'état naturel.

A la température ambiante, le lithium possède une structure cubique centrée.

G4. Représenter la maille cristallographique ; préciser la coordinence du lithium. Déterminer le paramètre de maille a_{Li} , sachant que le rayon de l'atome de lithium vaut R(Li) = 152 pm ; en déduire la compacité ainsi que la masse volumique ρ_{Li} ; commenter.

Le chlorure de lithium cristallise selon le type NaCl : les ions chlorure forment un réseau cubique à faces centrées, dans les sites octaédriques duquel se logent les ions lithium, tandis que les ions chlorure sont au contact entre eux. Leurs rayons ioniques valent, d'après les tables, $R(Li^+) = 60$ pm et $R(Cl^-) = 181$ pm.

G5. Représenter la maille de LiCl, projetée dans le plan de l'une de ses faces. Déterminer la direction correspondant au contact des ions chlorure; en déduire le paramètre de la maille a_{LiCl} compte tenu des valeurs des rayons ioniques de ces ions. Les ions chlorure et lithium sont-ils au contact le long d'une arête du cube ? Commenter. Préciser la nature de la liaison chimique dans LiCl.

H / Réactivité du lithium avec l'eau

Le lithium (solide) décompose l'eau avec dégagement de dihydrogène, selon la réaction [R1]: $\text{Li}_{(s)} + \text{H}_2\text{O}_{(liq)} = \frac{1}{2}\text{H}_{2(g)} + \left(\text{Li}^+, \text{OH}^-\right)_{aq}$; la solution obtenue devient <u>fortement basique</u>.

- H1. Exprimer puis calculer l'enthalpie standard de réaction ainsi que l'entropie standard de réaction, relatives à la décomposition de l'eau par le lithium. En déduire l'expression de l'enthalpie libre standard de [R1] en fonction de la température (se placer dans les conditions de l'approximation d'Ellingham).
- <u>H2.</u> Calculer la constante d'équilibre de la réaction [R1] à 298 K ; commenter le résultat obtenu.
- <u>H3.</u> Ecrire les équilibres des couples associés à la réaction [R1], ainsi que leurs potentiels électrochimiques.
- Relier la constante d'équilibre de la réaction [R1] à ces potentiels électrochimiques. En déduire la valeur du potentiel d'oxydoréduction (à 298 K) du couple $\mathrm{Li}^+/\mathrm{Li}$. Le comparer à celui du sodium qui vaut $\mathrm{E}^{\circ}_{\mathrm{Na}^+/\mathrm{Na}} = -2,71\,\mathrm{V}$.
- <u>H5.</u> Rappeler le comportement d'autres éléments de la famille du lithium, vis-à-vis de l'eau et décrire l'expérience réalisable.

I / Pile au lithium

Les piles au lithium équipent de nombreux appareils électroniques modernes, notamment les téléphones portables et appareils photographiques.

Ce type de pile est constituée d'une borne positive en dioxyde de manganèse MnO_2 et d'une borne négative en lithium ; l'électrolyte est un sel de lithium ($LiPF_6$) dissout dans un solvant organique (carbonate de propylène) et concentré en ions Li^+ (milieu acide). Les couples électrochimiques concernés sont respectivement $MnO_2/MnO(OH)$ et Li^+/Li .

- <u>I1.</u> Ecrire les réactions intervenant à chaque électrode, en précisant leur nature. En déduire la réaction globale de la pile ainsi que sa f.e.m. théorique initiale. Pourquoi l'électrolyte est-il un solvant organique?
- <u>I2.</u> Déterminer la quantité de matière de Li disponible, ainsi que le nombre n_e de moles d'électrons que peut transférer la pile. En déduire la quantité d'électricité Q (exprimée en C puis en A.h) qu'elle peut fournir.
- Exprimer la capacité massique C_m, c'est-à-dire la quantité maximale d'électricité que peut débiter la pile par kilogramme de lithium. Positionner la capacité massique d'une pile au lithium par rapport à des piles pour lesquelles les capacités massiques (en A.h.kg⁻¹) s'élèvent respectivement à 480 (Cd), 500 (Zn) ou 820 (Ag).
- 14. Calculer l'autonomie, en années, de la pile. Quand est-elle usée ?

<u>Données</u>: masse de l'électrode en lithium : 2,0 g ; courant débité par la pile : I = 0,1 mA.

Données numériques générales :

Masses molaires atomiques (g.mol⁻¹): Li: 6,94; Cl: 35,5

Données thermodynamiques :

| Elément ou composé | Enthalpie standard de formation à 298 K (Δ _f H°) en kJ.mol ⁻¹ | Entropie molaire standard à 298 K (S°) en J.K ⁻¹ .mol ⁻¹ | Energie 1 ^{ère} ionisation en kJ.mol ⁻¹ | Température de fusion (K) | Masse volumique (kg.m ⁻³) |
|---|---|--|---|---------------------------------|---|
| Li _(s) | 0 | 29,1 | 520 | 453 | ? |
| Li _(liq, 700 K) | | | | | 510 |
| H _{2(g)} | 0 | 131 | | | |
| H ₂ O _(liq) | -285 | 69,9 | | | |
| (Li ⁺ ,OH ⁻) _{aq} | -508 | 2,70 | | | |

Données électrochimiques :

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K, classés par ordre croissant :

| Couple | Li ⁺ /Li | Na ⁺ /Na | H ₂ O/H _{2(g)} | $H^{+}/H_{2(g)}$ | MnO ₂ /MnO(OH) |
|--------|---------------------|---------------------|------------------------------------|------------------|---------------------------|
| E°(V) | ? | -2,71 | -0,83 | 0,00 | 1,01 |

EXERCICE 4 : La batterie au plomb de GASTON

Compte-tenu de leur forte densité énergétique (150 W·h·kg⁻¹), les batteries lithium-ion sont de plus en plus utilisées dans les véhicules électriques. Néanmoins, ces batteries sont encore chères et exposées à un fort risque d'explosion si elles sont rechargées dans de mauvaises conditions.

Mise au point par le Français Gaston Planté en 1859, la batterie au plomb est encore aujourd'hui très compétitive et reste la principale technologie utilisée dans les véhicules thermiques. En effet, elle est capable de fournir un courant crête de grande intensité, nécessaire pour le démarrage électrique des moteurs à combustion interne.

Données thermodynamiques à 298 K

L'acide sulfurique H₂SO₄ est un diacide dont les deux acidités sont considérées comme fortes, il s'ionise donc deux fois totalement en solution aqueuse.

Produit de solubilité : $K_s(PbSO_4(s)) = 1,6 \ 10^{-8}$.

(RTln10)/F = 0.06 V/unité de pH.

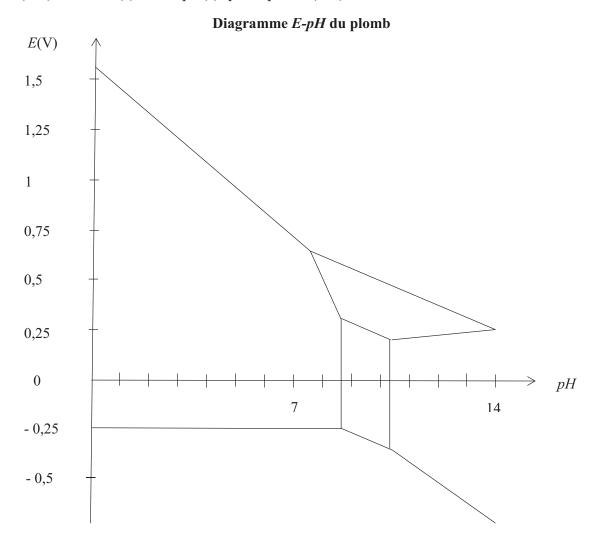
Composition de l'atome de plomb

Q7. Préciser la composition du noyau de l'atome de plomb : $^{207}_{82}$ Pb.

Diagramme potentiel-pH du plomb

Le diagramme potentiel-pH, aussi dénommé diagramme E-pH, simplifié du plomb, tracé pour une concentration égale à 10^{-4} mol· L^{-1} , pour toute espèce soluble contenant du plomb, est représenté **page 12.** Les espèces prises en compte sont : $Pb^{2+}(aq)$, $PbO_2(s)$, $PbO_2(s)$, $PbO_2(aq)$, $PbO_2(s)$, Pb

- **Q8.** Déterminer les nombres d'oxydation de l'élément plomb dans chacune des espèces considérées, puis reproduire sur votre copie ce diagramme *E-pH* du plomb, en associant une espèce à chacun des domaines d'existence ou de prédominance. Le nombre d'oxydation du plomb dans l'espèce Pb₃O₄(s) est-il compatible avec la quantification de la charge ? Proposer une explication.
- **Q9.** Écrire les demi-équations redox dans lesquelles interviennent les deux couples de l'eau. En supposant toutes les pressions partielles égales à la pression standard $P^{\circ} = 1$ bar, préciser les équations des droites associées au diagramme E-pH de l'eau.
- **Q10.** Superposer le diagramme *E-pH* de l'eau au diagramme *E-pH* du plomb. Le plomb est-il stable en solution aqueuse acide ? En solution aqueuse basique ? Si non, écrire l'(es) équation(s) de la (des) réactions(s) chimique(s) qui se produi(sen)t.



Solubilité du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique

Q11. Déterminer, en faisant l'(es) approximation(s) qui s'impose(nt), la solubilité s du sulfate de plomb dans une solution d'acide sulfurique à $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Conclure.

Accumulateur au plomb en fonctionnement générateur

Les couples redox qui interviennent dans l'accumulateur au plomb (**figure 4**) sont PbO₂(s)/PbSO₄(s) et PbSO₄(s)/Pb(s).

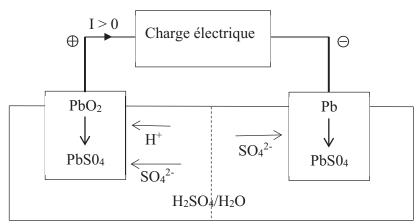


Figure 4 – Accumulateur au plomb

- Q12. Écrire les deux demi-réactions chimiques, en fonctionnement générateur, en précisant celle qui a lieu à l'anode et celle qui a lieu à la cathode. En déduire la réaction globale de fonctionnement de l'accumulateur.
- **Q13.** La tension ou force électromotrice d'un accumulateur au plomb dépend-elle du *pH*? Si oui, est-il préférable d'utiliser dans l'accumulateur au plomb de l'acide sulfurique très concentré ou non?

Masse d'une batterie au plomb

On désire réaliser une batterie au plomb dont la tension à vide U_0 est supérieure à 12 V et dont la capacité Q est supérieure à 50 A.h.

On donne sur la **figure 5**, les courbes intensité-potentiel d'un élément de la batterie utilisé en mode décharge.

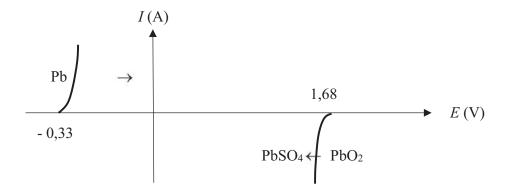


Figure 5 – Courbes intensité-potentiel

- Q14. Quelle(s) grandeurs(s) électrique(s) de la batterie est (sont) modifiée(s) par la mise en série de plusieurs éléments? Quelle(s) grandeurs(s) électrique(s) de la batterie est (sont) modifiée(s) par la mise en parallèle de plusieurs éléments?
- Q15. Combien faut-il associer d'éléments, en série, pour satisfaire le cahier des charges ?
- **Q16.** Exprimer la masse totale en plomb pur, solide, contenue dans la batterie en fonction de la capacité Q de la batterie, de la constante F de Faraday et de la masse molaire M(Pb) du plomb.

EXERCICE 5 : Mesure de l'épaisseur d'un film transparent

On dispose d'un interféromètre de Michelson réglé en configuration lame d'air éclairé par une source de lumière blanche.

- 1 Décrire le dispositif, notamment l'allure des franges d'interférences et la façon de les observer.
- On règle le Michelson au contact optique, puis on insère dans l'un des bras de l'interféromètre un film alimentaire tendu, assimilé une lame à faces parallèles d'épaisseur e faite d'indice n = 1,5.
- 2 L'écran apparaît blanc dans les deux cas, cependant lorsqu'on observe le spectre en présence de la lame l'intensité est nulle pour certaines longueurs d'ondes. Expliquer.
- 3 Montrer que pour une longueur d'onde sombre dans le spectre on a

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{2k+1}{2} \frac{1}{\delta}$$

avec δ la différence de marche et k un entier.

4 - On enregistre le spectre au centre de la figure d'interférences. En déduire l'épaisseur e du film alimentaire

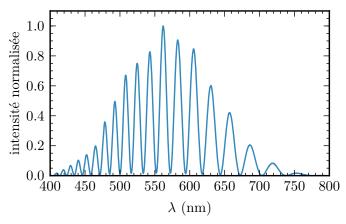


Figure 1 – Spectre enregistré au centre de la figure d'interférences.