

DS (4) : Optique et Chimie (janvier 2019)

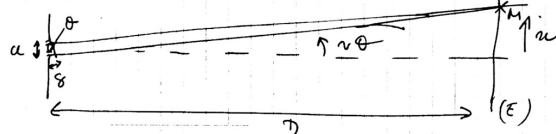
Exercice (1) : FENTES D'YOUNG

1°) Quand on signale la "cohérence" d'un rayonnement LASER (sans autre précision du qualificatif), il s'agit de la cohérence temporelle du faisceau c'est à dire son excellente monochromaticité. On imagine alors un spectre constitué d'une seule raie très étroite dans l'espace des fréquences (ou des longueurs d'onde dans le vide). (cf document distribué en début d'année sur les LASERS multimodes et monomode (résonance et cavité + condition de BARKHAUSEN) pour en revenir à peu près. On peut ajouter que meilleure est la cohérence, plus les trains d'onde ont des longueurs (de cohérence) élevées (relativement à la longueur d'onde).

2°) Dans l'expérience décrite, "le faisceau se trouve élargi horizontalement" Et donc comme cet élargissement est dû à la diffraction à travers les fentes on en déduit que la limitation transversale définitive sur chaque fente est également horizontale. Elles sont donc étendues verticalement (largeur (ou hauteur) vraisemblablement supérieure à la dimension transversale du faisceau LASER) et positionnées donc parallèlement entre elles verticalement (cf allure de la figure de diffraction et interférences de la question (6)).

3°) L'interfrange mesurée : $i = \frac{20,4}{6} \approx 3,4 \text{ mm}$ est directement lié à l'intervalle horizontal séparant les 2 fentes : a par l'expression $i = \frac{\lambda D}{a}$ avec λ : longueur d'onde dans le vide
 D : distance fentes-écran.
 a : intervalle séparant les 2 fentes.

On peut le retrouver rapidement (à très longue distance) en reprenant la différence de marche en 1^{er} pt M d'abscisse x :



$$\delta \approx a \sin \theta \approx a \tan \theta \approx \frac{ax}{D}$$

$$\Rightarrow i = |\alpha_{p+1} - \alpha_p| = \frac{D(p+1)\lambda}{a} - \frac{D(p)\lambda}{a} = \frac{\lambda D}{a}$$

À la précision des données : $a = \frac{650 \cdot 10^{-9} \times 200}{3,40 \cdot 10^{-3}} \approx 382 \mu\text{m}$

4°) On observe nettement nos franges (rectilignes) d'interférence dans la tâche principale de diffraction d'origine transversale limitée par la zone d'obscuration (sur la largeur totale d'environ 10 interférences) avant de voir réapparaître ces franges dans des tâches secondaires symétriques.

Cette "enveloppe" correspond à la figure de diffraction d'une fente rectangulaire (qui est en fait la carré de fonction sinus cardinal).

Plus la largeur des fentes est faible, plus ces tâches sont étendues. Dans le cas limite d'une fente infiniment fine, le pic principal serait infiniment large et on n'observerait donc pas ces fluctuations d'enveloppe de la figure d'éclairement qui serait alors la succession périodique de franges avec un éclaircissement de périodicité i .

On pourra donc calculer le rapport a/b en comparant les écartements spatiaux : dû à la diffraction (b) et dû aux interférences à deux ondes (a).

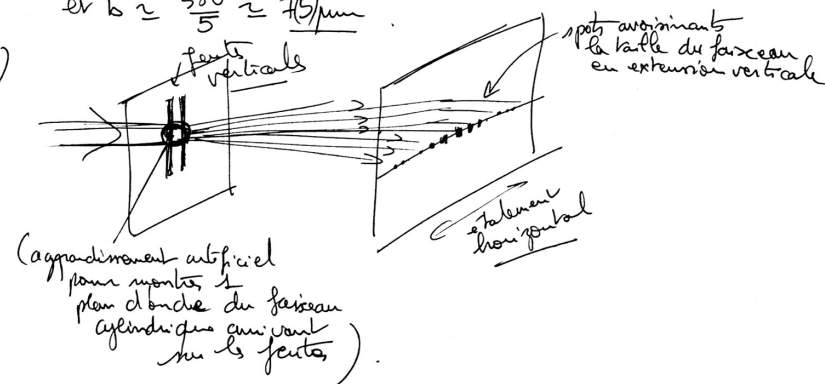
5°) On nous donne l'expression littérale du demi-diamètre (rayon?) angulaire de la tâche principale de diffraction : $\frac{\theta}{2} = \frac{\lambda D}{b}$

On peut en déduire immédiatement le rapport $\frac{\theta/2}{i}$ en comptant le nombre d'interfranges dans la demi-tâche.

En effet : $\frac{\theta/2}{i} = \frac{\frac{\lambda D}{b}}{\frac{\lambda D}{a}} = \frac{a}{b} \quad \forall \lambda \text{ et } \forall D$.

On en comptait environ 5 donc $\frac{a}{b} \approx 5$
et $b \approx \frac{380}{5} \approx 76 \mu\text{m}$.

6°)



Exercice (2) : INTERFÉROMÉTRIE STELLAIRE

- 1°) Chaque télescope intercepte 1 morceau de front d'onde (semblablement plan) correspondant à la même vibration mais avec 1 retard lié à l'inclinaison. Il s'agit bien d'une division de front (comme pour les fentes ou fentes d'Young). Sur 1 capteur CCD (comme sur 1 écran) on observe les interférences réelles correspondant à la superposition des "rayons" lumineux. Les photodiodes sont des récepteurs quadratiques, sensible à l'éclairement local résultant de l'interférence. (Il faudrait 1 dispositif vibrant des images virtuelles comme une lunette de visée à frontale fixe pour observer des interférences virtuelles).
- 2°) En l'absence de chemin supplémentaire pour l'un des rayons dans la ligne à retard et lorsque les télescopes pointent au zénith, la différence de marche est nulle exactement en F. Mais dès que l'on s'éloigne de F on observe des rayons qui ont été diffractés par les télescopes M_1 et M_2 et on observe périodiquement des interférences destructives puis constructives. Si cette périodicité est vérifiée, on ne distinguera donc pas l'ordre zéro de tout autre ordre entier. Avec une source polychromatique (ou enlève le filtre) les interférences ne sont observables qu'au voisinage immédiat de l'ordre zéro et on perd la périodicité de l'ensemble puisque les différents couleurs (longueurs d'onde) auront des interférences déphasées.
- 3°) On retranche environ le chemin optique supplémentaire que faisait le rayonnement pour atteindre M_1 (sur le schéma) (Rajout sur le chemin ($M_2 M'_2 F$)). En effet, si une lumière assez monochromatique (1 raie dans 1 spectre stellaire) n'aura pas 1 longueur de cohérence de la dizaine de mètres. la différence de marche totale s'écrit :
- $$\delta \equiv (HM_1 M'_1 F) - (M_2 M'_2 F)$$
- $$\delta = a \sin \alpha - 2(x_2 - x_1) \quad (\text{avec leur choix d'axes } x_2 \text{ et } x_1 \text{ orientés dans le sens contraire}).$$
- 4°) Cette expression signifie que chaque point de l'écran ne reçoit pas la même lumière. On observe d'interférence à travers les deux télescopes mais qu'il n'y a pas d'interférence entre des rayonnements issus de $\lambda_1 \neq \lambda_2$. On additionne alors les intensités infinitésimales par intégration. Ce qui fait apparaître 1 terme de visibilité.
- 5°) Le terme de visibilité s'annule lorsque la différence de marche atteint 1 valeur critique qui permet de revenir au diamètre angulaire.

EXERCICE (1) : Miroirs interférentiels.

- B.1) Si l'incidence est rigoureusement normale, tous les rayons sont parallèles à l'axe z et en chaque point d'un écran placé parallèlement à M_1 , on a le même phénomène de superposition et d'interférences entre deux vibrations sinusoïdales présentant une différence de marche d'1 aller-retour entre les deux miroirs : $\delta = 2e$ et le point du plan d'observation.
- L'éclairement est donné par la formule de FRESNEL des interférences à deux ondes de même amplitude : $E = \frac{E_0}{2} (1 + \cos \frac{2\pi \delta}{\lambda_0})$ (longueur d'onde dans le vide). (si δ est l'éclairement maximal sur l'écran)
- Ainsi : $E = \frac{E_0}{2} (1 + \cos (\frac{2\pi 2e}{\lambda_0})) = \frac{E_0}{2} (1 + \cos (\frac{4\pi e}{\lambda_0}))$ (Pour 1 épaisseur e de la lame d'air, l'éclairement est uniforme sur l'écran)
- L'éclairement uniforme varie donc sinusoïdalement autour d'une valeur moyenne de $\frac{E_0}{2}$ avec 1 périodicité de $\frac{\lambda_0}{2}$ pour les variations fonction de la variable e .

B.4)

En reprenant $h(r)$ sur la figure et en écrivant pythagore :

$$(R - h(r))^2 + r^2 = R^2$$

et par ailleurs :

$$e_0 + H_{\max} = f(r) + h(r)$$

On en déduit :

$$f(r) = e_0 + H_{\max} - h(r)$$

$$f(r) = e_0 + H_{\max} - (R - \sqrt{R^2 - r^2})$$

et sachant que $r \ll R$: $\sqrt{R^2 - r^2} = R \sqrt{1 - \frac{r^2}{R^2}} \approx R (1 - \frac{r^2}{2R^2})$

d'où : $R - \sqrt{R^2 - r^2} \approx \frac{r^2}{2R} = \frac{r^2}{2R}$

soit : $f(r) \approx e_0 + H_{\max} - \frac{r^2}{2R}$

B.5) $\delta(P) = 2 f(r) = 2 (e_0 + H_{\max} - \frac{r^2}{2R}) = 2e_0 + 2H_{\max} - \frac{r^2}{R}$

Les zones de $r = \text{cte}$ (cercles centrés sur l'axe Oz) sont d'égal différence de marche et donc d'égal éclairement.

Dans les mêmes conditions d'observation que celle de la figure d'interférence du coin d'air, on observera des anneaux (localisés au niveau du plan moyen des miroirs) (carré d'angle d'ouverture).

B6) Orde au centre :

$$z(0) = e_0 + H_{\max} \Rightarrow \delta_{0,0} = 2z(0) = p_0 \lambda_0 \text{ par définition de l'ordre d'interférence.}$$

$$\Rightarrow p_0 = \frac{2(e_0 + H_{\max})}{\lambda_0}$$

Au premier anneau brillant : $p_1 = k_1 = \lfloor p_0 \rfloor$ ← partie entière
entière (p détermine de x)

et au k -ième anneau brillant :

$$p_k = k_1 - k + 1.$$

$$\text{avec : } \delta(p_1) = 2e_0 + 2H_{\max} - \frac{p_1^2}{R} = k_1 \lambda_0$$

$$\text{or } \delta(p_k) = 2e_0 + 2H_{\max} - \frac{p_k^2}{R} = (k_1 - k + 1) \lambda_0$$

$$\text{soit par différence : } -\frac{p_1^2}{R} + \frac{p_k^2}{R} = (k_1 - k) \lambda_0$$

$$\text{on en fin : } p_k = \sqrt{p_1^2 + R(k_1 - k) \lambda_0}$$

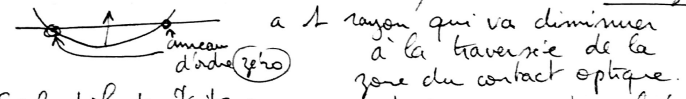
L'appréciation de la variation d'éclairement induit au pire une erreur d'1 quart de longueur d'onde sur les $k_1 \lambda_0$
soit une erreur max de $\frac{1}{16} \approx 6\%$

soit sur λ valeur de $1,26 \rightarrow 0,08 \mu\text{m}$

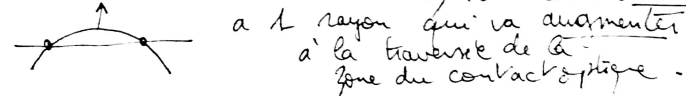
Il est donc préférentiel d'erreur $1,26 \mu\text{m} \rightarrow \boxed{\approx 1,3 \mu\text{m}}$

$\rightarrow$ Puisque Π était le plan miroir sans défaut, nous avons travaillé sur 1 défaut de type "convexe".

⊕ Donc si le défaut est convexe et $e_0 > 0$, on translate dans le sens de la diminution de e_0 , l'anneau d'ordre zéro



⊖ Si le défaut était concave et $e_0 > 0$, on translate toujours dans le sens de la diminution de e_0 , l'anneau d'ordre zéro



B7) Il est important de signaler que les rayons des anneaux ont été calculés directement dans le plan de front des miroirs et non a priori sur l'écran d'observation ! Les mesures faites sur l'écran font donc intervenir le grandissement linéaire lors de la conjugaison. Dans le cas particulier d'un montage "4f", le grandissement est de (-1) et les rayons mesurés sur l'écran sont les m^{êmes} que sur les miroirs.

Le diamètre du "défaut" est donc lu immédiatement : $d = 4,0 \text{ mm}$

Néanmoins pas R , et est inutile de penser utiliser la formule démontree précédemment (sans, justement pour évaluer R !)

Il suffit de dire que l'épaisseur est la demie différence de marche

On lit donc 1 différence de différence de marche de 4 longueurs d'onde entre ce que l'on observe au centre et en périphérie du défaut donc l'épaisseur max du défaut vaut 2 longueurs d'onde : $H_{\max} = 2 \times \lambda_0 = 1,26 \mu\text{m}$.

Interférométrie RADAR (SAR)

B8) Par analogie :

$$\delta(x) = 2z(x) = 2(k_2(x) - k_1(x))$$

B9) Diamètre connu d'environ 40 km (non symétrique)

Environ 3 interférences de différence donc :

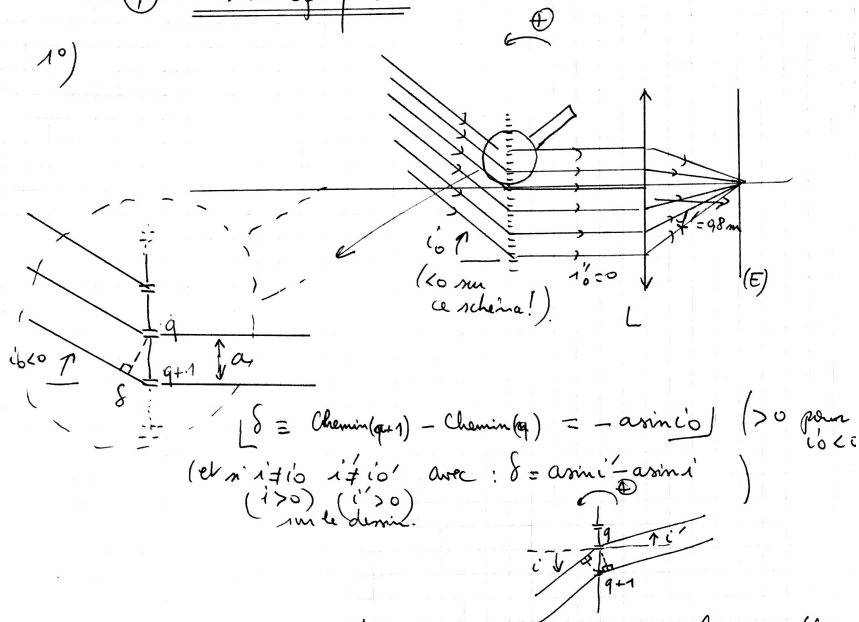
$$H_{\max} \approx 3 \times \frac{\lambda_0}{2} \approx 15 \times 5,7 = 8,6 \text{ cm}$$

Dérivellation observée sur 4 ans donc $\approx 2,15 \text{ cm/an}$
 $\approx 2 \text{ cm/an}$

Amarrant + de précision avec 1 longueur d'onde + petite (+ de franges pour la m^{ême} dérivellation, + de précision sur le cartographie de variation d'altitude.)

Exercice (4) : Réseau optique.

1°)

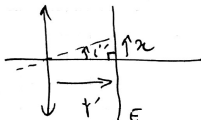


et, comme il s'agit d'une direction de maximum de lumière ($k=1$, $\lambda_0 = 600 \text{ nm}$: $k\lambda_0 = \lambda_0 = a \sin i_0 = -\frac{a \sin i_0}{n}$ (avec n entre 1 et 2)
 $\Rightarrow i_0 = -0,3 \text{ rad} \approx -17^\circ$.

(la signification de $k=\pm 1$ est le choix arbitraire de δ)

2°) Une direction d'observation i' en sortie donne une image sur l'écran en x telle que : $x = f' \tan i'$

$$\text{(ou bien : } \sin i' = \frac{x}{\sqrt{x^2 + f'^2}} \text{)}$$



On aura alors pour les diverses longueurs d'onde λ un maximum dans la position x pour l'ordre k :

$$k\lambda = \lambda = \frac{ax}{\sqrt{x^2 + f'^2}} - a \sin i_0 = \frac{ax}{\sqrt{x^2 + f'^2}} + \lambda_0$$

on suppose que $x \ll f'$: $(\lambda - \lambda_0) \approx \frac{ax}{f'}$

$$n_\lambda = \frac{(\lambda - \lambda_0) f'}{a} \quad \text{AN : } \begin{cases} n_{400} = -200 \cdot 10^{-9} \times 0,8 \times 500 \cdot 000 \\ n_{400} = -8 \text{ cm} \\ n_{750} = +150 \cdot 10^{-9} \times 0,8 \times 500 \cdot 000 \\ n_{750} = +6 \text{ cm} \end{cases} \quad (x \ll f')$$

3°) le spectre d'ordre zéro se trouve toujours dans la direction "de l'optique géométrique" (déviation nulle) $\Rightarrow$ direction $i' = i = -17^\circ$.

Dans le plan focal de la lentille, on observe 1 seule image de la fente (à l'infini en amont) dont la couleur est celle de la lampe (superposition de toutes les longueurs d'onde à l'ordre zéro) - Cette image est au foyer de la lentille.

4°) Si on se limite à la transmission par le réseau alors l'angle i' est limité à l'intervalle $[-\frac{\pi}{2}, +\frac{\pi}{2}]$. En restant dans cette configuration d'incidence $i_0 = -0,3 \text{ rad}$:

$$-1 \leq \sin i' \leq +1$$

$$-1 \leq \frac{k\lambda - \lambda_0}{a} \leq +1 \quad (\text{k entier relatif})$$

$$-\frac{1}{n} \leq k\lambda - \lambda_0 \leq \frac{1}{n}$$

$$\lambda_0 - \frac{1}{n} \leq k\lambda \leq \lambda_0 + \frac{1}{n}$$

$$600 \cdot 10^{-9} - 2000 \cdot 10^{-9} \leq k\lambda \leq 600 \cdot 10^{-9} + 2000 \cdot 10^{-9}$$

$$\text{soit en nanomètres : } -1400 \leq k\lambda_{\text{max}} \leq +2600$$

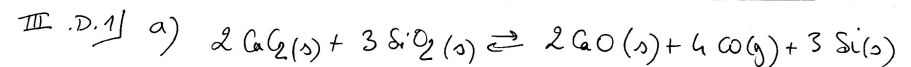
$$\text{avec } \lambda_{\text{max}} = 750 \text{ nm} \quad (k \neq 0) \Rightarrow k\lambda_{\text{max}} \leq 2600 \Rightarrow k \leq +3 \quad (\text{k entier})$$

$$(k < 0) \Rightarrow |k|\lambda_{\text{max}} \leq 1400 \Rightarrow |k| \leq 1 \quad (\text{k entier})$$

On verra donc a priori en transmission les ordres $-1, 0, +1, +2, +3$.

Limitation pratique(?) : difficulté à visualiser les spectres "rasants" (proches de $\pm \frac{\pi}{2}$) (la lentille de projection finale limite le champ angulaire)

Exercice (5) : Déposition de silicium ultrapur sur les MEMS



Si on suppose $\Delta_r H_1^\circ$ indépendant de la température (Ellingham)

la loi d'équilibre de Van't Hoff donne : $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H_1^\circ}{RT^2}$

$$\text{et donc : } \ln K(T) = - \left(\frac{\Delta_r H_1^\circ}{R} \right) \times \frac{1}{T} + C_1 \quad (\text{C}_1 \text{ constante intégrée})$$

Il suffit alors d'identifier numériquement (grâce à l'expression numérique associée à la figure 14):

$$125042 = \frac{\Delta_r H_1^\circ}{R} \quad \text{avec } R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Rightarrow \Delta_r H_1^\circ = 125042 \times 8,314 \approx 1040 \text{ kJ/mol de degrés d'avancement}$$

On obtient concomitamment son signe: positif

Il s'agit donc d'une réaction très endothermique.

b) On peut invoquer le principe de modération de Le Chatelier pour en déduire que lors d'une augmentation de température, le système aura tendance à s'opposer à cette augmentation de température en déplaçant la réaction dans le sens endothermique c'est-à-dire dans le sens de l'écrêtée (production de silicium).

On peut également utiliser la loi de l'équilibre de Van't Hoff précédente pour en déduire que puisque la température d'équilibre sera $T_2 > T_1$ après la perturbation et le retour à l'équilibre

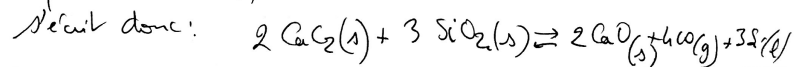
$$\text{alors } \Delta_r H_1^\circ > 0 \Rightarrow \frac{d(\ln K)}{dT} > 0 \Rightarrow \ln K(T_2) > \ln K(T_1)$$

les activités des "produits" à l'éq d'arrivée seront donc supérieures aux activités des "produits" à l'éq de départ (aux dépens des activités des "réactifs") et la réaction aura bien été déplacée dans le sens de la production de Si(l).

L'industriel a donc a priori intérêt à travailler à haute température (qui favorise aussi la cinétique de réaction).

III. D.2] $T = 1730 \text{ K} > 1683 \text{ K} \Rightarrow$ Si à l'état liquide.

a) L'équation-bilan (1) $\frac{1}{T_{Si}}$



b) On nous donne: $K_1^\circ(1730 \text{ K}) = 368 \cdot 10^{24}$

or tous les espèces sont a priori seuls dans leur phase

$$\text{donc: } a_{\text{CaC}_2(s)} = a_{\text{SiO}_2(s)} = a_{\text{CaO}(s)} = a_{\text{Si}(l)} = 1$$

$$\text{or } a_{\text{CO}(g)} = \frac{P_{\text{CO}}}{p^\circ} \quad \text{et donc } K_1^\circ = \left(\frac{P_{\text{CO}(g)}}{p^\circ} \right)^4$$

$$\text{soit: } P_{\text{CO}(g, 1730 \text{ K})} = 1,385 \cdot 10^6 \text{ bar !! (Mégabar??)}$$

Ce qui correspond à une quantité (GP) de:

$$n_{\text{CO}(g)} = \frac{P_{\text{CO}} \times V}{R \times T} = \frac{1,385 \cdot 10^6 \times 8 \cdot 10^{-3} \times 10^5}{8,314 \times 1730} \quad \uparrow$$

$$n_{\text{CO}(g)} = 77000 \text{ mol!} \quad (1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa})$$

Les quantités de matière initialement présentes sont:

$$n_i(\text{SiO}_2) = \frac{18}{60,1} \approx \frac{3}{10} \approx 0,3 \text{ mol}$$

$$n_i(\text{CaC}_2) = \frac{32}{64,1} \approx \frac{1}{2} \approx 0,5 \text{ mol}$$

Or pour être dans les proportions stœchiométriques, il aurait fallu $\frac{3}{2}$ fois plus de SiO_2 que de CaC_2 donc SiO_2 est ici le réactif limitant. et 0,3 mol de SiO_2 ne pourront produire que 0,3 mol de Si. donc l'état d'équilibre précédent ne pourra pas être atteint (c'est évident).

c) On en déduit que les quantités finales présentes seront respectivement:

$$n(\text{SiO}_2)_f = 0 \text{ mol. (réactif limitant)}$$

$$n(\text{CaC}_2)_f = 0,5 - \frac{2}{3} \cdot 0,3 = 0,3 \text{ mol}$$

$$n(\text{CaO})_f = 0,2 \text{ mol}$$

$$n(\text{CO})_f = 0,4 \text{ mol}$$

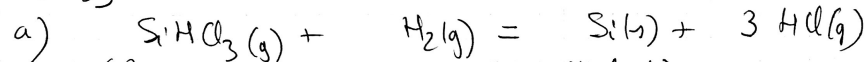
$$n(\text{Si})_f = 0,3 \text{ mol}$$

et cette quantité de $\text{CO}(g)$ correspond alors à la pression:

$$(\text{modèle du GP}): P = P_{\text{CO}} = \frac{0,4 \times 8,314 \times 1730}{8 \cdot 10^{-3}} \text{ Pa}$$

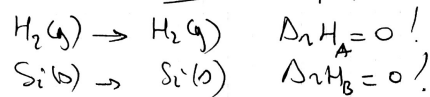
$$P = P_{\text{CO}(g)} \approx 72000 \text{ Pa} = 7,2 \text{ bar}$$

III.D.3)



(Rq: on pourrait avoir tous les multiples!).

b) Elles sont nulles car la grandeur qu'on cherche est la grandeur de réaction partant des réactifs "corps purs simples de référence" des éléments. Or $\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{Si}(\text{s})$ sont les corps purs simples de référence donc :



c) Par application de la loi de Hess :

$$\Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) = 3 \Delta_f H^\circ(\text{HCl}(\text{g})) + 3 \times 0 - 1 \times 0 - \Delta_f H^\circ(\text{SiHCl}_3(\text{g}))$$

$$\Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) = 3 \times (-92,3) - (-488,5) \text{ kJ/mol}$$

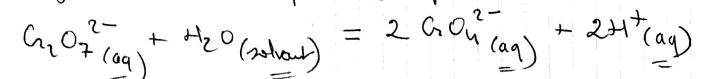
$$\Delta_r H_1^\circ(298\text{K}) = 211,6 \text{ kJ/mol de degré d'avancement}$$

d) On remarque que ΔV_g de cette équation-bilan (2) vaut $3 - 2 = +1$ donc quand la réaction avance dans le sens de l'écriture, la pression augmente (si le reste est constant) (const. de volume disponible).

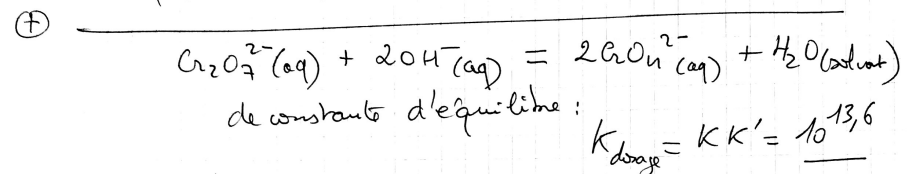
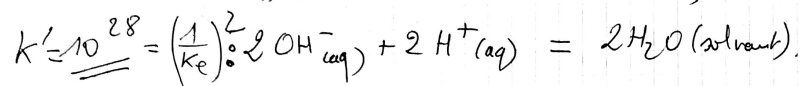
On peut donc invoquer la loi de modération de Le Chatelier pour affirmer qu'une augmentation de pression induirait par modération un déplacement d'équilibre dans le sens de la diminution de pression soit dans le sens indirect de cette réaction. On peut alors dire l'avancement! On préférera donc 1 pression plus faible. 0,1 bar préfère à 1,0 bar.

Exercice 6 : Titrages

6.2 : Dosage de dichromate de potassium par de la soude.



6.2.1) La réaction de dosage correspond à la somme de équations-bilans suivants :



6.2.2) A l'équivalence, les entités ont été introduites exactement dans les proportions stoechiométriques :

$$n_{\text{OH}^- \text{ après}} = 2 \times n_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \text{ présents}}$$

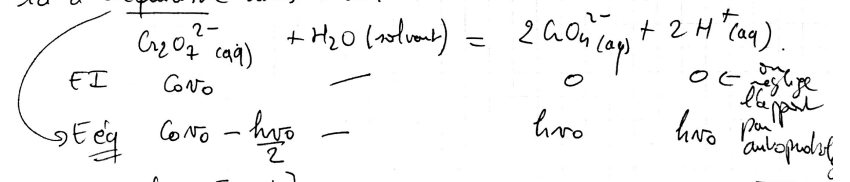
$$C_{\text{veq}} = 2 \times C_{\text{v0}}$$

$$\text{on lit: } v_{\text{eq}} = 20 \text{ ml}$$

$$\text{donc: } C_0 = \frac{C_{\text{veq}}}{2 v_0} = \frac{C}{2} = 5 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$$

6.2.3) Le pH d'une solution d'acide faible se calcule de la façon suivante :

ici à l'équilibre dans l'eau :



$$\text{avec: } h = [\text{H}_3\text{O}^+]_{\text{eq}}$$

$$\text{on en déduit par le bide Guldberg et Waage: } K = 10^{-14,4} = \frac{h^4}{(C_0 - \frac{h}{2})}$$

Et non fait a priori l'hypothèse d'un acide faible : $h \ll C_0$

on obtient simplement: $h^4 \approx C_0 \cdot 10^{-14,4}$

$$h^4 \approx 10^{-1} \cdot 10^{-14,4} = 10^{-15,4}$$

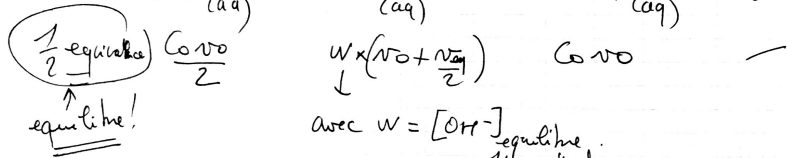
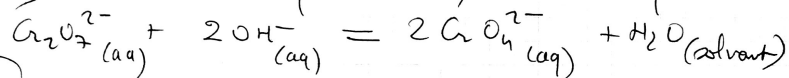
$$\Rightarrow h \approx 10^{-\frac{15,4}{4}} \approx 10^{-3,85}$$

$$\text{soit } \text{pH} \approx 3,8$$

(On se rassure en lisant sur la figure $\text{pH}(v_{\text{eq}}) \approx 4$)

! $\Rightarrow$ On vérifie également la cohérence avec l'hypothèse $h \ll C_0$.
 $h \approx 10^{-4} \ll C_0 \approx 10^{-1}$

6.2.4) A la demi-équivalence, on a à l'équilibre:



avec $w = [\text{OH}^-]_{\text{équilibre } \frac{1}{2} \text{ équivalence}}$

En écrivant encore la loi de Guldberg et Waage:

$$K_{\text{dosage}} = 10^{13,6} = \frac{\left(\frac{C_0 v_0}{v_0 + \frac{v_{\text{eq}}}{2}}\right)^2}{\frac{C_0 v_0}{2(v_0 + \frac{v_{\text{eq}}}{2})} \times (w)^2}$$

$$10^{13,6} = \frac{2 C_0 v_0}{v_0 + \frac{v_{\text{eq}}}{2}} \times \frac{1}{w^2} = \frac{2 C_0 v_0}{v_0 + \frac{v_{\text{eq}}}{2}} \times \left(\frac{h}{K_e}\right)^2$$

(car $w \times h = 10^{-14} = K_e$)
 avec $h = [\text{CH}_3\text{O}^-]$

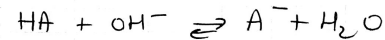
Nuérifiant: $10^{13,6} = \frac{2 \cdot 10^{-1} \times 20}{30} \times \left(\frac{h}{10^{-14}}\right)^2$

$$10^{-14,4} \times \frac{30}{h} = h^2$$

$$h \approx 1,7 \cdot 10^{-7} \Rightarrow \text{pH}_{\frac{1}{2} \text{ eq}} \approx 6,8$$

(On lit environ 6,5 sur la figure 2)

6.2.5) Lorsqu'un monoacide faible se dose par une base forte on a:



et donc à la $\frac{1}{2}$ eq:

$$\frac{C_0 v_0}{2(v_0 + \frac{v_{\text{eq}}}{2})}$$

$$w \left(v_0 + \frac{v_{\text{eq}}}{2}\right)$$

$$\frac{C_0 v_0}{2(v_0 + \frac{v_{\text{eq}}}{2})}$$

solvent en forte excès d'activité ≈ 1 .

$$\text{donc } [\text{HA}]_{\frac{1}{2} \text{ eq}} = [\text{A}^-]_{\frac{1}{2} \text{ eq}} = \left(\frac{C_0 v_0}{2(v_0 + \frac{v_{\text{eq}}}{2})}\right)$$

$$\text{donc avec: } K_a \equiv \frac{[\text{A}^-][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{HA}]}$$

$$K_a = \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \times \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0} \quad \left(\frac{1}{2} \text{ eq}\right) \quad \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{C^0}$$

$$\text{donc: } [\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \times C^0 = 1 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow \text{pH}_{\frac{1}{2} \text{ eq}} = \text{p}K_a$$

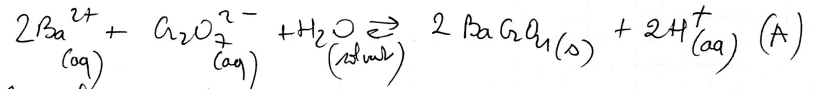
Donc le pKa de ce pseudo acide faible équivalent serait donc de 6,5 (lu sur le graphique)

Acide plutôt faible (peu dissocié dans l'eau).
 (Autoprotolyse de l'eau non négligeable).

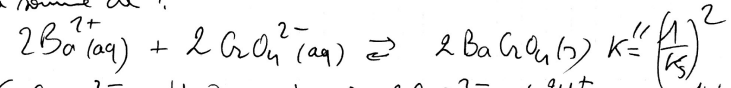
6.3) 6.3.1) On nous donne le K_S du chromate de Baryum

$$K_S = [\text{Ba}^{2+}][\text{CrO}_4^{2-}]/C^0 = 10^{-9,9}$$

donc:



et la somme de:



6.3.2) donc la constante d'équilibre de la réaction A

$$\text{soit: } K_A = K'' \times K' = 10^{19,8} \times 10^{-14,4} = 10^{5,4}$$

On peut alors considérer cette réaction quantitative.

6.3.2) (suite) On peut donc considérer la solution comme 1 solution d'acide fort puisque tous les $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ se sont "transformés" en 2H^+ équivalents. (qui réagissent avec la soude lors du dosage). (diacide fort).

La concentration initiale en H_3O^+ est de $\frac{2C_0 V_0}{V_0 + 5\text{ml}}$ soit numériquement de $\frac{2 \times 5,10 \times 10^{-2}}{25} \approx 0,08 \text{ mol/l}$

(car Ba^{2+} était en net excès (à vérifier avec la concentration de 1 mol/l)).
(on peut aussi dire que c'est 1 diacide fort équivalent de concentration $0,04 \text{ mol/l}$).

6.3.3] A l'équivalence, 1 équivalent H_3O^+ a réagi avec 1 équivalent OH^- donc: $0,08 \times (V_0 + 5) = 26 V_0 = C V_{eq}$ ainsi $V_{eq} = 20 \text{ ml}$ également.
(le pH est alors de 7 car acide fort - base forte + équivalence)

6.3.4] $V = 0 \text{ ml} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = 0,08 \text{ mol/l} \Rightarrow \text{pH} = 1,1$
 $V = \frac{V_{eq}}{2} \Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{0,08 \times \frac{25}{2}}{25} \Rightarrow \text{pH} \approx 1,54$ -
effet de dilution la quantité de matière dans 25 + 10 = 35 ml.

$V = V_{eq} \Rightarrow \text{pH} = 7$ (calculé par $K_e = \text{p}K_e$).

$V = \frac{3}{2} V_{eq} \Rightarrow$ on a ajouté $C \times \frac{1}{2} V_{eq}$ depuis l'équivalence qui n'ont pas réagi

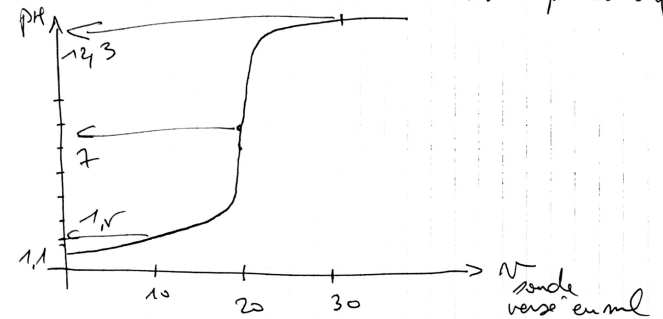
$$\text{donc: } w = [\text{OH}^-] = \frac{C \frac{V_{eq}}{2}}{V_0 + 5 + \frac{3}{2} V_{eq}} \approx \frac{0,1 \times 10}{55}$$

$$[\text{OH}^-] \approx 0,018 \text{ mol/l}$$

$$\Rightarrow [\text{H}_3\text{O}^+] = \frac{10^{-14}}{0,018} \approx 5,6 \cdot 10^{-13}$$

$$\text{pH} \approx 12,3$$

6.3.5] L'allure de la courbe de titrage devient la suivante et le saut de pH gagne beaucoup en amplitude donc la détermination du volume à l'équivalence sera + précise et l'obtention de la concentration inconnue par conséquent.



6.3.6] On nous donne :

$$\text{p}K_s(\text{Ba}(\text{OH})_2) = 2,3$$

Donc le produit d'hydroxyde de Baryum est présent si $[\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]^2$ peut égaler $10^{-2,3}$.

Si tous les ions Baryum ajoutés initialement se trouvaient en solution (ce qui n'est pas du tout le cas car 1 bonne partie se trouve dans le précipité de $\text{BaCO}_3(s)$).

$$\text{On avait au maximum: } [\text{Ba}^{2+}] = \frac{1 \times 5}{V_{\text{tot}} \text{ en ml}}$$

La concentration en OH^- augmente sérieusement à partir de l'équivalence et donc (malgré l'effet de dilution) c'est aux volumes élevés (comme $V = \frac{3}{2} V_{eq}$) qu'il pourrait y avoir 1 risque de précipitation.

Pretons l'exemple de $V = 30 \text{ ml} \Rightarrow V_{\text{tot}} = 55 \text{ ml}$.

$$\text{On a trouvé: } [\text{OH}^-] \approx \frac{0,1 \times 10}{55} \text{ mol/l}$$

$$\text{le produit } [\text{OH}^-]^2 [\text{Ba}^{2+}] \text{ vaut alors } \left(\frac{1}{55}\right)^2 \times \left(\frac{5}{55}\right) \approx 3 \cdot 10^{-5}$$

ce qui est très inférieur à $10^{-2,3}$

$\Rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$ ne précipite pas.