

DS 7 (4 heures)

Optique, Chimie

La calculatrice est autorisée

La plus grande importance sera apportée au soin de la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements. Toute réponse, même qualitative, se doit d'être justifiée. Les affirmations, même justes, mais non justifiées ne seront pas prises en compte. Les résultats doivent être encadrés.

En cas de non respect de ces consignes, un malus sera attribué à la copie comme indiqué dans les tableaux suivants qui stipulent les critères et les effets sur la note le cas échéant :

Critère	Indicateur
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie comporte peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrées.
Identification des questions et pagination	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question. La pagination est correctement effectuée.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non respectés	Palier de Malus	Effet sur la note
0	0	aucun
1–2	1	–3.3%
3–4	2	–6.7%
5–6	3	–10%

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

L'essentiel des données et formules utiles se trouve dans un formulaire en fin d'énoncé.

Exercice 1 : Quelques aspects de la chimie du nickel

Des données numériques et une annexe à rendre avec la copie se trouvent en fin d'énoncé.

I – L'élément nickel

L'élément nickel, de symbole Ni, a pour numéro atomique $Z = 28$ et pour masse molaire $M_{\text{Ni}} = 58,7 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le nickel appartient à la famille des métaux.

- Q.1** Rappeler quelques propriétés macroscopiques des métaux. Où ces éléments se placent-ils dans la classification périodique ? Relier ces propriétés macroscopiques aux caractéristiques de la liaison métallique, en particulier son ordre de grandeur énergétique et sa non directionnalité.

II – Étude cristallographique

Le métal nickel cristallise dans le système cubique à faces centrées, noté CFC.

- Q.2** Représenter une maille de ce cristal en faisant figurer les centres atomiques. Combien y a-t-il d'atomes par maille ? Quelle est la coordinence ?
- Q.3** Préciser avec soin la condition de tangence des atomes dans la maille. En déduire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon atomique R_{Ni} .

Le paramètre de maille, noté a , est déterminé grâce à la technique appelée diffraction de rayons X par le réseau cristallin. On considère deux rayons parallèles issus d'une même source monochromatique de longueur d'onde λ . Ils se réfléchissent sur deux plans atomiques successifs, en faisant un angle θ avec ces plans. Le premier rayon se réfléchit sur le plan supérieur, le second rayon se réfléchit sur le plan suivant. On réalise une observation à l'infini (voir figure ci-dessous) et on observe effectivement une figure d'interférence.

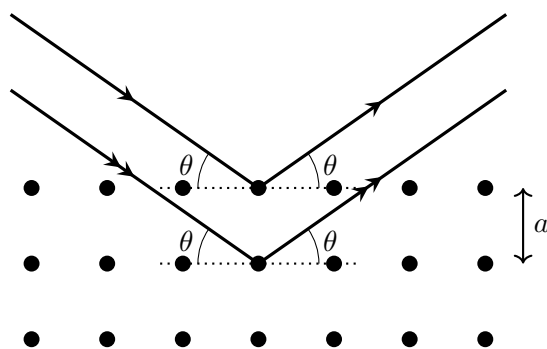


FIGURE 1 – Trajet de deux rayons qui interfèrent à l'infini

Les résultats obtenus pour des interférences dans le domaine optique sont valables pour cette expérience. On note s_1 et s_2 les amplitudes des ondes scalaires associées à chaque rayon. Pour un point M quelconque de l'espace dans la zone d'interférences, on pose :

$$s_1(M, t) = s_0 \cos(\omega_1 t - \varphi_1(M)) \quad \text{et} \quad s_2(M, t) = s_0 \cos(\omega_2 t - \varphi_2(M))$$

- Q.4** Proposer, en s'appuyant sur un schéma clair, un montage d'optique géométrique simple permettant d'observer une figure d'interférences à l'infini sur un écran. On précisera en particulier le type de lentille(s) éventuellement utilisée(s) et on justifiera les positions relatives de chaque élément.
- Q.5** Comment s'appelle l'appareil utilisé en travaux pratiques d'optique qui sert à mesurer des angles ?
- Q.6** Justifier que les deux rayons émergents sont associés à des ondes cohérentes, et que dans ce cas $\omega_1 = \omega_2 = \omega$.

Q.7 Évaluer la différence de marche δ entre les deux rayons renvoyés dans la direction symétrique θ . Faire clairement apparaître δ sur un schéma reproduisant la FIGURE 1. En déduire l'expression de $\Delta\varphi(M) = \varphi_2(M) - \varphi_1(M)$ en fonction de a , de θ et de la longueur d'onde λ de la source incidente.

Q.8 Établir l'expression de l'intensité lumineuse $I(\theta)$ résultant de l'interférence des deux rayons.

Q.9 En déduire les valeurs de l'angle θ pour lesquelles on observe une intensité maximale.

Compte tenu de l'ordre de grandeur du paramètre de maille a , on utilise des rayons X de longueur d'onde $\lambda = 0,171 \text{ nm}$. Ces rayons X sont obtenus par accélération d'électrons.

Q.10 Déterminer l'énergie E_X de ces photons X et l'exprimer en électron-volt.

Q.11 On observe un premier maximum d'intensité dans la direction $\theta_1 = 14,0^\circ$. Calculer le paramètre de maille a .

Q.12 Déduire de ces mesures le rayon atomique R_{Ni} et la compacité du nickel.

La masse volumique mesurée pour le nickel vaut : $\rho = 8,90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Q.13 Retrouver la valeur du paramètre de maille a et le comparer à la valeur obtenue par mesure optique.

III – Accumulateur cadmium-nickel

On représente la chaîne électrochimique de façon simplifiée par :



L'électrolyte utilisé est une solution concentrée de potasse $\text{K}(\text{OH})$ de pH très proche de 14. Les espèces chimiques contenant les éléments Ni et Cd sont à l'état solide.

III.A Généralités

Q.14 Déterminer les nombres d'oxydation des éléments Ni et Cd dans les 4 espèces considérées : $\text{Cd}_{(s)}$, $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$, $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$ et $\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$.

Les domaines d'existence et de prédominance associés au nickel et à l'eau sont représentés sur le diagramme E-pH de la FIGURE A en annexe. On donne, pour l'élément Ni, les équations des frontières entre les différents domaines. Les potentiels sont exprimés en volt.

$$\left\{ \begin{array}{ll} (1) & : E_{(1)} = -0,30 \\ (2) & : E_{(2)} = 0,12 - 0,06\text{pH} \\ (3) & : E_{(3)} = 1,86 - 0,18\text{pH} \\ (4) & : E_{(4)} = 1,02 - 0,06\text{pH} \end{array} \right.$$

Les données sont indiquées à 25°C et pour une concentration d'espèces dissoutes $c_0 = 1,0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Q.15 Compléter le diagramme fourni en annexe en traçant le diagramme E-pH du cadmium. On prendra en compte les espèces $\text{Cd}_{(s)}$, $\text{Cd}_{(\text{aq})}^{2+}$ et $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$.

III.B Étude de la décharge

Q.16 Identifier l'anode et la cathode lors de la décharge de l'accumulateur. Écrire la demi-équation électrochimique observée à chaque électrode. En déduire l'équation de la réaction en milieu fortement basique lorsque l'accumulateur débite.

Q.17 Déterminer les potentiels rédox E_+ et E_- de chaque pôle, et en déduire la différence de potentiel E_{NiCd} prévue par la thermodynamique aux bornes de la pile à courant nul.

- Q.18** Déduire de E_{NiCd} la valeur de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ$ pour la réaction de décharge de l'accumulateur.
- Q.19** Calculer, à partir des données thermodynamique fournie, l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. En déduire l'entropie standard de réaction $\Delta_r S^\circ$. On se placera à 25 °C et on considérera que l'enthalpie standard de la réaction et l'entropie standard de réaction sont indépendantes de la température.
- Q.20** En déduire la variation de la tension E_{NiCd} avec la température.

L'accumulateur Cd–Ni est réputé pour délivrer une tension indépendante de la concentration en potasse K(OH) et pour sa stabilité face aux variations de température ambiante.

- Q.21** Les calculs précédents confirment-ils ou non ces propriétés ?

III.C Étude de la recharge

On souhaite maintenant recharger l'accumulateur.

- Q.22** Comment brancher un générateur externe pour recharger l'accumulateur ? On précisera clairement le signe des bornes du générateur sur un schéma.
- Q.23** Écrire l'équation de la réaction réalisée pendant la charge.
- Q.24** Quelle est la tension minimale U_{min} , prévue par des considérations thermodynamiques, nécessaire pour que le générateur puisse recharger l'accumulateur ?
- Q.25** Quels phénomènes pourraient causer une augmentation significative de cette valeur ? On argumentera de façon rigoureuse et éventuellement à l'aide de courbes intensité potentiel.

Exercice 2 : Interféromètre de Michelson et applications

I – Généralités sur les interféromètres

- Q.1** Préciser pour quel type de source et d'interféromètre il peut y avoir localisation des franges en lumière monochromatique.
- Q.2** Donner un exemple de dispositif à division du front d'onde. Donner un exemple de dispositif à division d'amplitude.
- Q.3** Qu'appelle-t-on longueur de cohérence ? Quel est son rôle dans les conditions d'observation des franges d'interférences ?
- Q.4** Comment peut-on sélectionner une raie quasi-monochromatique d'une source polychromatique ?

On étudie à présent un interféromètre de Michelson. Il est constitué d'une lame semi-réfléchissante, non-absorbante, appelée séparatrice S_p dont les facteurs de transmission et de réflexion sont supposé égaux, et de deux miroirs plans M_1 et M_2 . La lame S_p est inclinée à 45° par rapport aux normales à M_1 et M_2 . L'interféromètre est plongé dans l'air dont l'indice est pris égal à 1. Dans tout le problème, on ne tiendra pas compte d'éventuels changements de phase par réflexion.

- Q.5** Expliquer pourquoi il est nécessaire d'utiliser une lame compensatrice C , positionnée parallèlement à la lame séparatrice S_p .

Dans la suite, on assimilera la séparatrice et la compensatrice à une lame séparatrice parfaite infiniment fine comme indiqué sur la FIGURE 2. On utilise comme source étendue S une lampe spectrale de symétrie de révolution autour de l'axe (Jx).

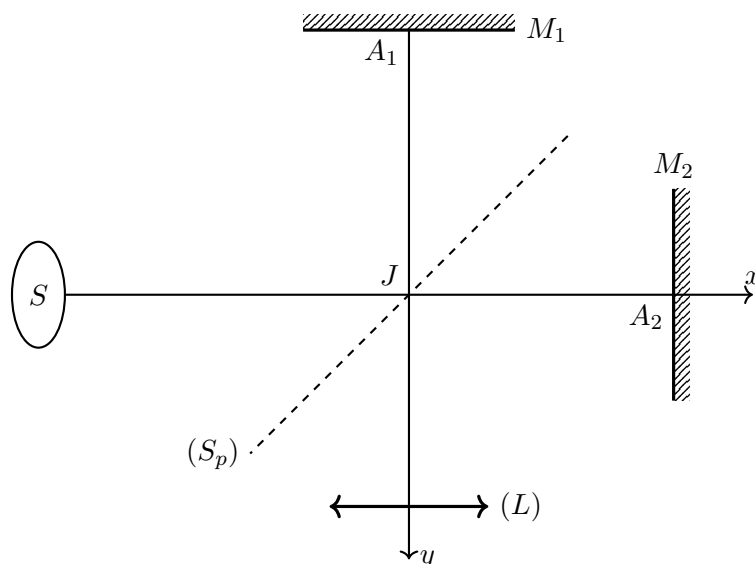


FIGURE 2 – Schéma simplifié d'un interféromètre de Michelson

II – Interféromètre de Michelson utilisé en lame d'air

Dans cette configuration, les miroirs M_1 et M_2 sont perpendiculaires l'un à l'autre. L'interféromètre a été réglé de sorte que les deux bras de l'interféromètre aient des longueurs égales ($JA_1 = JA_2$). L'observation se fait en lumière monochromatique dans cette partie.

- Q.6** Quel est le lieu de localisation des interférences lorsque la source S est étendue ? On utilise une lentille convergente (L) de focale $f' = 1$ m. Comment doit-on placer la lentille et l'écran d'observation ? Qu'observe-t-on alors sur l'écran ?

On translate alors M_2 normalement à son plan de $e = 1,1$ mm dans la direction des x positifs. On considère un rayon incident (issu d'un point source quelconque de la source étendue), avec un angle d'incidence i .

- Q.7** Montrer à l'aide d'un schéma que le phénomène d'interférences observé est analogue à celui d'une lame d'air à faces parallèles. Faire un tracé des deux rayons lumineux émergents de l'interféromètre associés à ce rayon incident. Quelle est la position X du point M de l'écran où ces rayons interfèrent après passage dans la lentille ?
- Q.8** Exprimer la différence de marche en ce point M en fonction de l'inclinaison i des rayons émergents de l'interféromètre par rapport à l'axe (A_1, y) . En déduire l'intensité lumineuse (ou éclairement) sur l'écran ainsi que l'ordre d'interférence p au point M associé à l'angle d'incidence i . En quel point de l'écran cet ordre p est-il maximal ?

Dans toute la suite, on se contentera d'une analyse limitée à l'ordre 2 inclus en i (angle d'incidence) car on suppose $i \ll 1$.

- Q.9** Avec une raie de longueur d'onde $\lambda_0 = 546,1$ nm dans le vide et toujours avec $e = 1,1$ mm, déterminer la valeur de l'ordre d'interférence du premier anneau brillant, puis le rayon de cet anneau. Déterminer de même les rayons des deuxième et troisième anneaux brillants. Que constate-t-on ?
- Q.10** On place sur le bras JA_1 et parallèlement au miroir M_1 une lame transparente à faces parallèles d'épaisseur $e_0 = 9,5$ μm et d'indice $n = 1,5117$. Calculer la variation, due à l'introduction de cette lame, de l'ordre d'interférence au centre.

Dans toute la suite, on enlève cette lame à faces parallèles.

III – Interféromètre de Michelson utilisé en coin d'air

À partir d'une situation où les deux bras sont égaux $JA_1 = JA_2$, on fait tourner le miroir M_2 d'un angle α très faible autour d'un axe passant par A_2 et perpendiculaire au plan passant par J , A_1 et A_2 .

Q.11 Montrer à l'aide d'un schéma que le dispositif est équivalent à un coin d'air d'angle α .

Q.12 Comment peut-on éclairer le coin d'air en incidence quasi-normale ? Quel est le lieu de localisation des interférences lorsque la source S est étendue ?

Pour observer une image nette et agrandie des interférences sur un écran, on utilise une lentille convergente L_0 de distance focale 20 cm (cette lentille remplace la lentille L) et un écran. La lentille est placée à 0,25 m du miroir M_1 , son axe optique correspond à l'axe (Jy) . On rappelle qu'en un point M situé à une distance x de l'axe du coin d'air, la différence de marche entre deux rayons parcourant les deux bras de l'interféromètre est donnée par $\delta(M) \simeq 2\alpha x$.

Q.13 Préciser la position de l'écran d'observation et calculer le grandissement.

Q.14 Caractériser le système de franges et donner l'expression de l'interfrange i observé sur l'écran.
 $AN : i = 3,75 \text{ mm}$ et $\lambda = 546,1 \text{ nm}$. Déterminer la valeur de α .

Q.15 On éclaire le coin d'air en lumière blanche : qu'observe-t-on au centre de la figure d'interférence ? Expliquer pourquoi, si l'angle α augmente, la région du coin d'air où l'observation des franges en lumière blanche est observable devient plus étroite.

IV – Application 1 : détermination des longueurs d'onde d'un doublet

L'interféromètre est utilisé dans les mêmes conditions que dans la partie précédente (coin d'air). On remplace la source primaire par une lampe à vapeur de sodium dont on suppose que le spectre d'émission ne contient que deux raies intenses, de couleur jaune et de longueurs d'onde $\lambda_1 = 589,0 \text{ nm}$ et $\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta\lambda$ avec $0 < \Delta\lambda \ll \lambda_1$.

On observe alors des franges très contrastées de même forme que celles obtenues dans la partie précédente.

Q.16 Compte tenu de l'approximation $\Delta\lambda \ll \lambda_1$, montrer que l'intensité lumineuse en un point M à la surface des miroirs est donnée par l'expression :

$$I(M) = 4I_0 \left[1 + \cos\left(\frac{\pi\Delta\lambda}{\lambda_m^2}\delta(M)\right) \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda_m}\delta(M)\right) \right] \quad \text{avec} \quad \lambda_m = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$$

Q.17 On translate M_2 d'une distance d et on constate que les franges disparaissent une première fois lorsque $d = 0,15 \text{ mm}$. En déduire $\Delta\lambda$ et λ_2 .

V – Application 2 : détermination de la largeur spectrale d'une raie

L'interféromètre, toujours utilisé en coin d'air, est éclairé par une lampe à vapeur de Cadmium dont la raie principale ($\lambda_0 = 643,8 \text{ nm}$) n'est pas rigoureusement monochromatique.

Q.18 Quelle est la couleur de la raie principale du cadmium ?

Q.19 Michelson avait trouvé pour la raie rouge du cadmium une longueur de cohérence $L_c = 30 \text{ cm}$. Calculer la largeur spectrale $\Delta\nu$ pour la raie rouge du cadmium et en déduire la durée τ du train d'onde.

On se propose de calculer l'intensité lumineuse due à cette raie en supposant qu'elle est composée d'une infinité de vibrations monochromatiques dont les fréquences sont comprises entre $(\nu_0 - \Delta\nu/2)$ et $(\nu_0 + \Delta\nu/2)$, où ν_0 est la fréquence centrale de la raie correspondant à la longueur d'onde λ_0 , et où $\Delta\nu \ll \nu_0$. On suppose qu'en l'absence d'interférences, les vibrations dont la fréquence est comprise entre ν et $\nu + d\nu$ produiraient à l'écran une intensité de la forme : $J_0 d\nu$.

Q.20 a) Justifier que l'on puisse écrire l'intensité sur l'écran comme :

$$I(M) = \int_{\nu_0 - \Delta\nu/2}^{\nu_0 + \Delta\nu/2} 2J_0 \left[1 + \cos \left(\frac{2\pi\nu}{c} \delta(M) \right) \right] d\nu$$

- b) Déterminer alors l'expression de l'intensité à l'écran en faisant apparaître un facteur de contraste $C(M)$ à exprimer en fonction de la différence de marche $\delta(M)$ au point M , de $\Delta\nu$ et de la célérité de la lumière c . On pourra faire intervenir la fonction sinus cardinal définie par $\text{sin}_c(x) = \frac{\sin(x)}{x}$.
- c) Pour quelle valeur de δ obtient-on le premier brouillage de la figure d'interférence ?

Données

Constantes fondamentales

Constante de Planck	$h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Constante d'Avogadro	$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Constante des gaz parfaits	$R = 8,32 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Charge de l'électron	$e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$
Masse de l'électron	$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$
Électron-volt	$1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$
Constante de Faraday	$\mathcal{F} = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Potentiels standard redox

Élément Ni	$\text{Ni}^{2+}/\text{Ni} : E_a^\circ = -0,24 \text{ V}$	$\text{Ni}_2\text{O}_3/\text{Ni}^{2+} : E_b^\circ = 1,43 \text{ V}$
Élément Cd	$\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} : E_c^\circ = -0,40 \text{ V}$	
Couples de l'eau	$\text{H}^+/\text{H}_2 : E_d^\circ = 0,0 \text{ V}$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O} : E_e^\circ = 1,23 \text{ V}$

Constantes de réaction

Produit de solubilité de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$	$pK_{s1} = 16$
Produit de solubilité de $\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$	$pK_{s2} = 14$
Produit ionique de l'eau	$pK_e = 14$

Valeurs thermodynamiques

Espèce	$\text{H}_2\text{O}_{(\ell)}$	$\text{Cd}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Ni}(\text{OH})_{2(s)}$	$\text{Ni}_2\text{O}_{3(s)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-285,8	-560,7	-529,7	-489,0

• • • FIN • • •

Annexe du DS 7
(À détacher et à rendre avec la copie)

Q.15 de l'Exercice 1

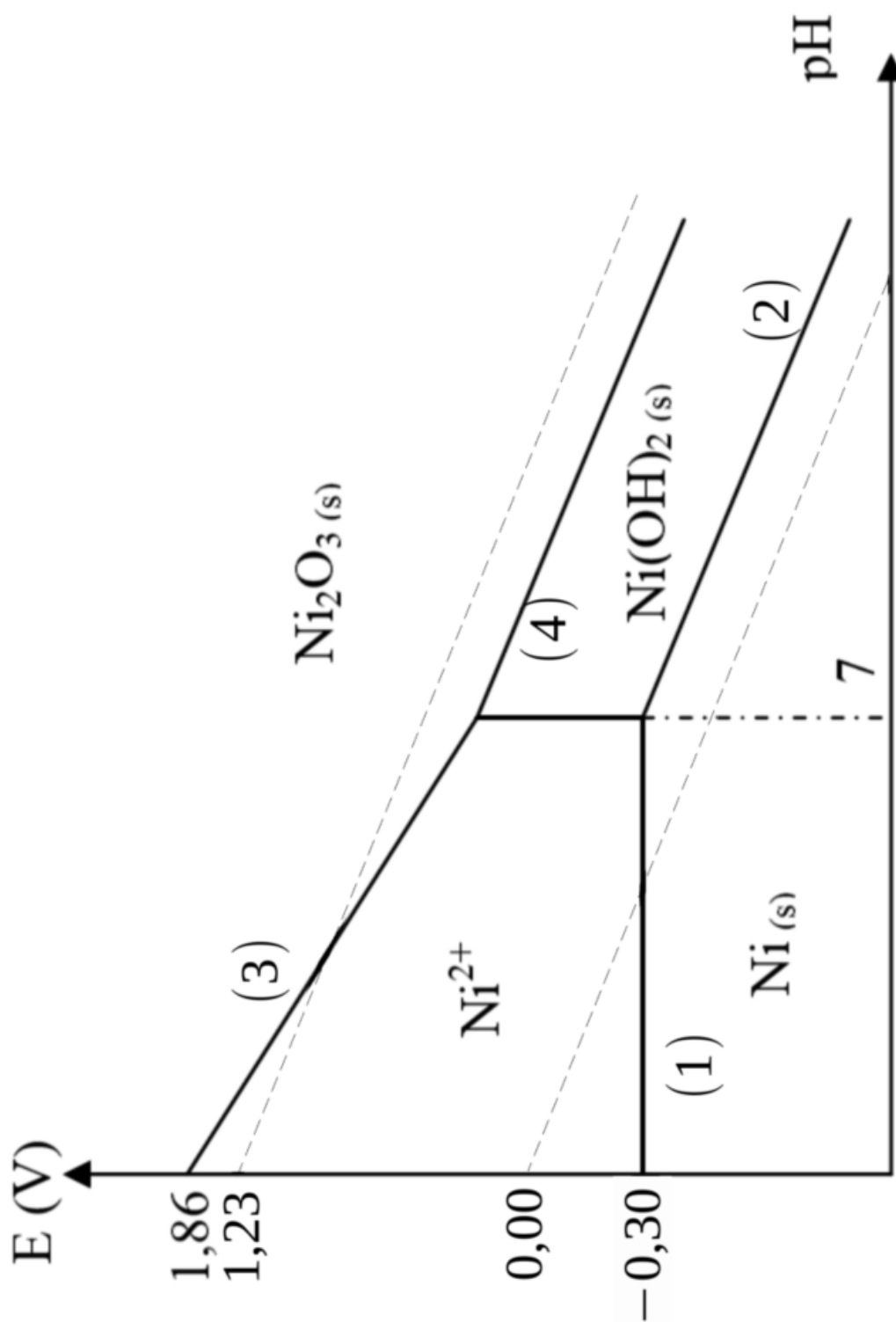


FIGURE A – Diagrammes potentiel-pH du nickel et de l'eau, à complétrer avec celui du cadmium