DM06 : Réseau - Cinétique chimique (Temps indicatif 1h+1h)

Remarques générales

Exercice 1

— Question 1 : Bien représenter le rayon de construction passant par M et O. Justifier le plan d'ondes passant par S_1 et H par principe de retour inverse de la lumière et la formation des images (même temps de propagation entre un point objet et son point image conjugué quel que soit le rayon considéré).

— Question 2 : Il est inutile de redémontrer la formule de Fresnel.

— Question 4 : Cette question a posé problème. Il s'agit simplement de regarder la valeur de i' pour $\lambda' = \lambda + \Delta\lambda$ par rapport à celle de i pour λ, et de conclure sur le fait que l'écart est mesurable ou pas.

— Question 5 : Il faut être capable de justifier l'hypothèse d'un angle faible, soit avec un OG, soit par la présence d'une lentille imposant les conditions de Gauss pour parler de formation des images (stigmatisme approché).

— Question 7 : Beaucoup d'élèves se sont trompés dans l'AN car $a = 1/1800$ en mm !

— Question 8 : Le corrigé présente une méthode graphique correspondant à la somme de vecteurs représentant chaque onde dans le plan complexe. On peut évidemment établir l'expression de $I(\phi)$ et l'analyser pour déterminer $\Delta\phi = 2\pi/N$.

Pour exprimer $\Delta\theta$, on fait attention à ne pas écrire que $\Delta\theta$ correspond à $\Delta\phi$ car on regarde l'annulation autour de la direction θ_1 non nulle.

Des élèves ont trouvé la bonne AN avec un raisonnement faux (vous obtenez une expression approchée car $\Delta\theta \ll 1$).

— Question 9 : On rappelle que θ n'étant pas faible, on ne peut pas écrire $\sin(\theta) \approx \theta$.

Exercice 2

— Question 2 : Faire attention au facteur de dilution pour déterminer la concentration initiale dans le volume après mélange.

— Question 4 : Nommer la méthode permettant de simplifier la loi de vitesse : méthode de la dégénérescence de l'ordre.

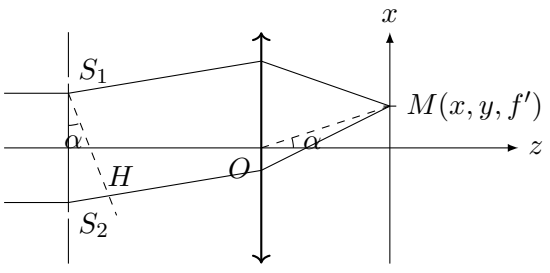
— Question 9 : Attention à l'unité de k.

Exercice 1: Spectroscopie et résolution ***(CCS MP 2021)***

1.1 Interférences à deux ondes

1. Par définition, la différence de marche entre les deux rayons considérés est donnée par :

$$\delta(M) = (SM)_{\text{voie 2}} - (SM)_{\text{voie 1}} \quad \text{soit} \quad \delta(M) = (S_2M) - (S_1M)$$



Imaginons qu'on place une source ponctuelle au point M. D'après le principe de retour inverse de la lumière, les rayons issus de M seraient les mêmes mais parcourus en sens inverse. Le plan passant par S_1 et orthogonal à ces rayons serait, d'après le théorème de Malus, un plan d'onde. On en déduit donc que $(MS_1) = (MH)$. Le chemin optique étant le même quel que soit le sens de parcours, on en déduit que $(S_1M) = (HM)$. On en

déduit qu'il n'y a plus de différence de marche supplémentaire au delà du plan que l'on vient de définir. Le milieu étant de l'air, on a donc :

$$\delta(M) = S_2H$$

Dans le triangle S_1S_2H, on peut établir :

$$S_2H = a\sin\alpha \quad \text{or, d'après le schéma} \quad \tan\alpha = \frac{x}{f'}$$

La lentille étant utilisée dans les conditions de Gauss, les rayons étudiés sont considérés paraxiaux, on peut donc faire les approximations suivantes :

$$\boxed{\delta(M) \approx a\alpha \approx a\frac{x}{f'}}$$

2. La formule de Fresnel nous donne :

$$I(M) = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2}\cos(\Delta\varphi(M)) \quad \text{où} \begin{cases} I_1 \text{ et} I_2 \text{ sont les intensités de l'onde en } S_1 \text{ et} S_2 \\ \varphi(M) \text{ est le déphasage entre les deux ondes en} M \end{cases}$$

On considère que $I_1 = I_2 = I_0$ et on sait que $\Delta\varphi(M) = \dfrac{2\pi}{\lambda}\delta(M)$, on a donc l'expression suivante pour $I(M)$:

$$\boxed{I(M) = 2I_0\left[1 + \cos\left(\frac{2\pi ax}{f'\lambda}\right)\right]}$$

On observe donc sur l'écran des franges d'interférences : des raies lumineuses sont alternées avec des raies sombres.

3. L'interfrange est la distance entre deux raies sombres ou lumineuses consécutives. Or, la condition d'interférences constructives donne la position d'une raie lumineuse :

$$\delta = k\lambda \qquad \text{avec} \qquad k \in \mathbb{Z} \quad \text{soit} \quad \frac{ax}{f'} = k\lambda$$

Ainsi, pour deux entiers k consécutifs, on obtient l'interfrange i : $\boxed{i = \dfrac{\lambda f'}{a}}$.

L'application numérique donne $\boxed{i = 1{,}0\,\text{mm}}$.

4. Nous venons d'établir $i = \frac{\lambda f'}{a}$. Ainsi, en effectuant une différentielle logarithmique,

$$\frac{\mathrm{d}i}{i} = \frac{\mathrm{d}\lambda}{\lambda} \quad \text{d'où} \quad \frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\Delta i}{i}$$

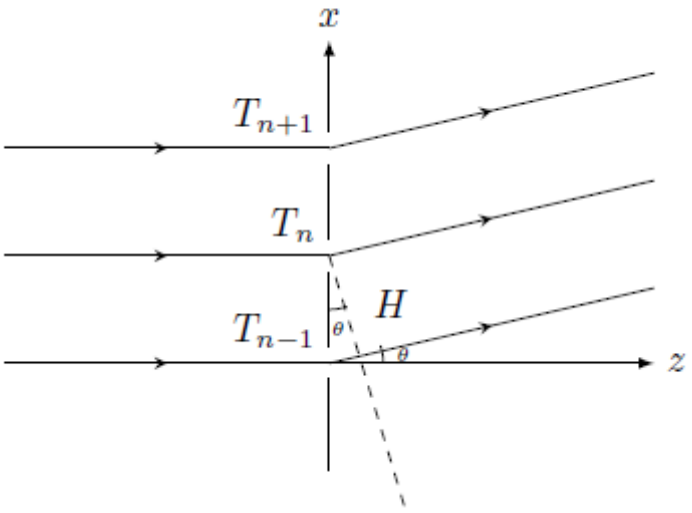
Or, d'après l'énoncé $\dfrac{\Delta\lambda}{\lambda} \approx 4 \times 10^{-5}$.
On obtient ainsi la variaton de l'interfrange liée à la variation de la longueur d'onde :

$$\boxed{\Delta i = 40\,\text{nm}}$$

Il nous faudrait pouvoir mesurer i à 40 nm près pour résoudre ces deux raies, sur un interfrange de 1 mm, ce n'est pas raisonnable.

1.2 Interférences à N ondes

5. Menons un raisonnement analogue à celui mené avec 2 ouvertures. La différence de marche entre deux rayons consécutifs se réduit à la distance entre le projeté orthogonal du trou T_n sur le rayon passant par le trou T_{n-1}, et le trou T_{n-1} d'après le théorème de Malus et le principe de retour inverse de la lumière.



Ainsi, $\delta(M) = T_{n-1}H$. Dans le triangle $T_nT_{n-1}H$ rectangle en H, on peut trouver que :

$$\sin\theta = \frac{T_{n-1}H}{a}$$

Or, on sait que $\varphi = \dfrac{2\pi}{\lambda}\delta(M)$, on en déduit donc l'expression suivante du déphasage entre deux ondes issues de trous successifs :

$$\boxed{\varphi = \frac{2\pi a \sin\theta}{\lambda}}$$

6. Pour observer un maximum d'intensité en un point de l'écran, il faut que les ondes issues de tous les trous interfèrent de manière constructive. Cela se traduit ainsi par la condition suivante sur φ :

$$\varphi = 2\pi p \quad \text{avec} \quad p \text{ un entier relatif appelé ordre d'interférences}$$

On sait que $\varphi = \dfrac{2\pi a \sin\theta}{\lambda}$, on peut donc écrire, pour $p = 1$:

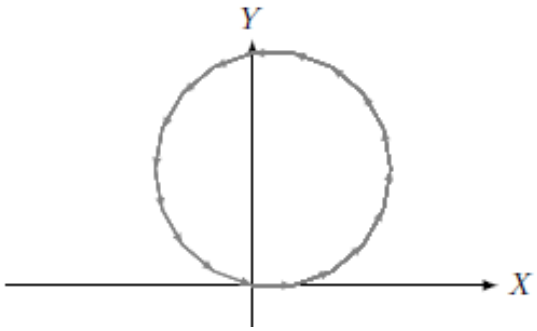
$$\boxed{\sin\theta_1 = \frac{\lambda}{a}}$$

7. L'application numérique donne, pour les valeurs données dans l'énoncé :

$$\boxed{\theta_1 = 64\ ^\circ}$$

Les conditions de Gauss sont respectées pour des angles ne dépassant pas une valeur de 10°, ici, on ne peut donc plus utiliser le dispositif évoqué plus haut sous peine d'utiliser des rayons qui ne soient pas paraxiaux.

8. On peut associer à chaque onde passant par l'un des trous un vecteur de Fresnel. En notant $s_n = S_0\cos(\omega t - n\varphi)$ le signal associé à l'onde passant par le n-ième trou, on peut définir le vecteur de Fresnel $\overrightarrow{S_n}$ de norme S_0 et faisant un angle $\omega t - n\varphi$ avec l'horizontale.



Le vecteur de Fresnel associé à la somme de toutes les ondes est donc la somme des différents vecteurs de Fresnel. Géométriquement, on voit que, pour que ce vecteur soit de norme nulle, il faut que la somme de tous les angles entre deux vecteurs consécutifs soit égale à 2π. On en déduit donc :

$$\varphi = \frac{2\pi}{N}$$

Comme $\varphi_1 = \dfrac{2\pi a \sin(\theta_1)}{\lambda}$ avec $\varphi_1 = 2\pi$, on obtient ainsi :

$$2\pi + \frac{2\pi}{N} = \frac{2\pi a \sin(\theta_1 + \Delta\theta)}{\lambda} \quad \text{soit} \quad \sin(\theta_1 + \Delta\theta) = \frac{\lambda}{a}\left(1 + \frac{1}{N}\right)$$

L'application numérique donne, avec $N = \dfrac{\ell}{a}$:

$$N = 90000 \quad \text{soit} \quad \boxed{\Delta\theta = 4,7\text{ }''\text{ d'arc}}$$

On aurait aussi pu déterminer l'expression de l'intensité (cf cours) et en déduire la demi-largeur des pics principaux.

9. Pour λ', on a $\theta_1' = \arcsin\left(\dfrac{\lambda'}{a}\right)$. Or, on vient d'établir que :

$$\Delta\theta = \arcsin\left[\left(1 + \frac{1}{N}\right)\frac{\lambda}{a}\right] - \theta_1$$

Pour trouver l'expression de la résolution, on se place en limite de vérification de l'inégalité :

$$|\theta_1' - \theta_1| = \Delta\theta \quad \text{soit, en prenant } \lambda' \text{ tel que } \theta_1' > \theta_1, \quad \theta_1' = \arcsin\left[\left(1 + \frac{1}{N}\right)\frac{\lambda}{a}\right]$$

On en déduit donc, d'après l'expression de θ_1' :

$$\arcsin\left(\frac{\lambda'}{a}\right) = \arcsin\left[\left(1 + \frac{1}{N}\right)\frac{\lambda}{a}\right] \quad \text{d'où} \quad \frac{\lambda'}{a} = \left(1 + \frac{1}{N}\right)\frac{\lambda}{a}$$

On obtient, *in fine* :

$$\boxed{|\lambda' - \lambda| = \frac{\lambda}{N}}$$

10. On obtient ainsi une valeur de résolution de l'ordre de :

$$\boxed{|\lambda' - \lambda| \simeq 5{,}5\,\text{pm}}$$

La diffraction par les montures des objectifs du capteur du spectromètre peut toutefois rentrer en jeu et augmenter la valeur de la résolution malgré tout.

Exercice 2: Suivi cinétique de la formation du dibrome ***(CCMP MP 2012)***

1. Le dibrome absorbe fortement à la longueur d'onde $\lambda \approx 400\,\text{nm}$. Sa couleur correspond à la couleur complémentaire du bleu, soit l'orange.

2. On effectue un tableau d'avancement en concentration :

	$BrO_3^-(aq)$	+	$5Br^-(aq)$	+	$6\,H_3O^+(aq)$	=	$3\,Br_2(aq)$	+	$9\,H_2O(l)$
$t=0$	C_1		C_2		?		0		excès
t_{eq}	$C_1 - x$		$C_2 - 5x$		?		$3x$		excès

On détermine les concentrations initiales C_1 et C_2 en faisant attention au facteur de dilution :

$$C_1 = 1{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad ; \quad C_2 = 5{,}0 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$$

D'après l'énoncé, 90% des ions BrO_3^- ont réagi, donc $x = 0,9C_1 = 9{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$. On en déduit les concentrations à l'équilibre :

$$\boxed{[BrO_3^-]_{eq} = 1{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1} \quad ; \quad [Br^-]_{eq} = 5{,}0 \times 10^{-4}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

$$\boxed{[Br_2]_{eq} = 2{,}7 \times 10^{-3}\,\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}}$$

3. $v = k[BrO_3^-]^a \cdot [Br^-]^b \cdot [H_3O^+]^c$

4. On constate que $[H_3O^+]_0 \gg [BrO_3^-]_0$ et $[Br^-]_0 \gg [BrO_3^-]_0$. On peut négliger la variation temporelle de la concentration en ions oxonium ainsi que celle en ions bromure. C'est la méthode de la dégénérescence de l'ordre.
   Dans ces conditions, la loi de vitesse se simplifie :

$$\boxed{v \approx k[Br^-]_0^b \cdot [H_3O^+]_0^c \cdot [BrO_3^-]^a = k'[BrO_3^-]^a}$$

5. Le temps de demi-réaction est le temps pour consommer la moitié des ions bromate correspondant au réactif limitant. Comme la volume du milieu réactionnel est constant, cela revient à dire que la concentration en ions bromate a été divisée par deux.
   On lit $\boxed{t_{1/2} = 1{,}9 \times 10^3\,\text{s}}$.

6. — Cas d'un ordre 1 :
   On cherche à résoudre l'équation différentielle vérifiée par $C(t) = [BrO_3{}^-](t)$:

$$-\frac{\text{d}C}{\text{d}t} = k'C \quad \Leftrightarrow \quad \frac{\text{d}C}{\text{d}t} + k'C = 0$$

   D'où $\boxed{C(t) = C_0 \exp(-k't)}$, avec $C_0 = [BrO_3{}^-]_0$.
   — Cas d'un ordre 2 :
   On cherche à résoudre l'équation différentielle vérifiée par $C(t) = [BrO_3{}^-](t)$:

$$-\frac{\text{d}C}{\text{d}t} = k'C^2 \quad \Leftrightarrow \quad -\frac{\text{d}C}{C^2} = k'\text{d}t$$

   D'où $\boxed{\frac{1}{C(t)} = \frac{1}{C_0} + k't}$, avec $C_0 = [BrO_3{}^-]_0$.

7. On constate que $\ln(C)$ est une relation affine du temps, en accord avec l'hypothèse d'un ordre partiel égal à 1 par rapport à $BrO_3{}^-$. Alors $\ln(C) = \ln(C_0) - k't$. On identifie le coefficient directeur à $-k'$.

8. On pose le système d'équations :

$$\begin{aligned} 4,1 \cdot 10^{-5} &= k \cdot 10^{-3} \cdot 0,1^{b+c} && (1)\\ 6,2 \cdot 10^{-5} &= k \cdot 10^{-3} \cdot 0,15^{b} \cdot 0,1^{c} && (2)\\ 16,4 \cdot 10^{-5} &= k \cdot 10^{-3} \cdot 0,1^{b} \cdot 0,2^{c} && (3) \end{aligned}$$

— (2)/(1) : $\dfrac{6,2}{4,1} = 1,5^{b}$, soit $\boxed{b = 1}$

— (3)/(1) : $\dfrac{16,4}{4,1} = 2^{c}$, soit $\boxed{c = 2}$

9. D'après (1), $k = 41\,\mathrm{mol}^{-3} \cdot \mathrm{L}^{3} \cdot \mathrm{s}^{-1}$