

PROBLÈME I

Lentilles de Fresnel

Nous allons étudier l'optique des phares utilisés pour la signalisation des côtes. L'optique d'un phare est caractérisée par sa source lumineuse (à incandescence ou à arc) que nous supposons ponctuelle, et de miroirs ou de lentilles qui fournissent des faisceaux approximativement cylindriques, visibles à grandes distances.

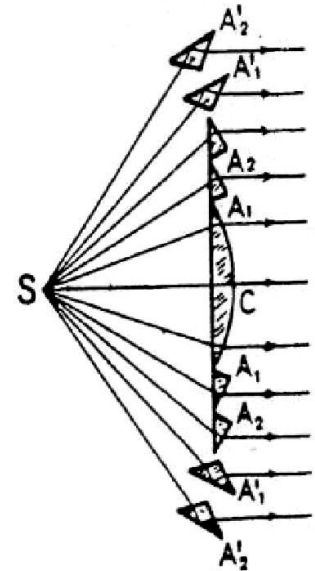
Les premiers phares étaient équipés de miroirs, sphériques puis paraboliques. Augustin Fresnel propose en 1822 de les remplacer par des lentilles convergentes, la source lumineuse étant placée au foyer objet. Conscient de l'impossibilité technique de tailler des lentilles de grande taille, il a l'idée originale d'utiliser des « lentilles à échelon » composés de plusieurs éléments de verre.

Une lentille de Fresnel est constituée au centre, d'une lentille plan convexe C dont l'ouverture est limitée de façon à se placer dans les conditions de Gauss. Autour de C , on place une série d'anneaux dioptriques $A_1, A_2, \dots$ de même axe optique.

Mais quand l'incidence sur la face plane augmente, il en est de même du pouvoir réflecteur de cette face : la perte de lumière qui en résulte deviendrait inacceptable pour de trop grands anneaux dioptriques. On les remplace par des anneaux circulaires catadioptriques $A'_1, A'_2, \dots$, qui fonctionnent comme des prismes à réflexion totale annulaires et dont l'orientation est encore telle que chacun renvoie la lumière incidente parallèlement à l'axe optique.

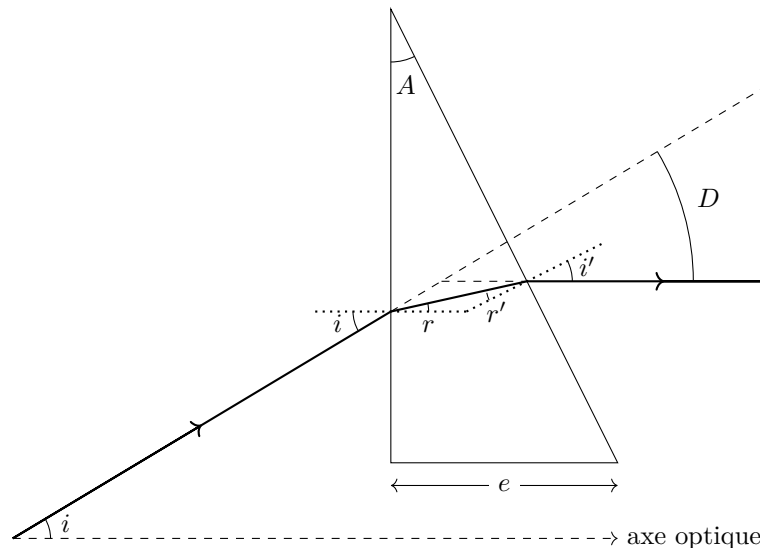
Nous allons étudier les propriétés optiques des anneaux dioptriques et catadioptriques.

Ils sont constitués de verre d'indice $n = 1,7$ et placés dans l'air d'indice 1.



Partie A. Anneau dioptrique

On modélise chaque anneau dioptrique par un prisme d'angle au sommet A . Soit un rayon lumineux arrivant sous un angle d'incidence i sur l'un des prismes de la lentille, on appelle D sa déviation.



I.1) Justifier les 4 relations ci-dessous :

$$(a) \sin(i) = n \sin(r) \quad (b) \sin(i') = n \sin(r') \quad (c) A = r + r' \quad (d) D = i + i' - A$$

I.2) On souhaite que le rayon émergent soit parallèle à l'axe optique de la lentille. Quelle relation doit-il exister entre D et i ?

I.3) En déduire que l'angle au sommet est lié à l'angle d'incidence par la relation :

$$\tan(A) = \frac{\sin(i)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(i)} - 1}$$

I.4) Toutes les bases des prismes ont la même longueur e (largeur du centre de la lentille), on appelle h la hauteur du prisme. Exprimer h en fonction de e et A .

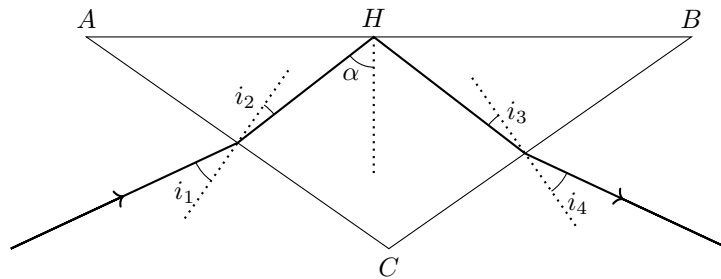
I.5) On suppose que l'angle moyen sur le premier prisme vaut $i_1 = 15^\circ$. Calculer l'angle au sommet A_1 correspondant et la hauteur h_1 du prisme si sa base est de largeur $e = 10$ cm.

I.6) Comment varie A et h quand i augmente ? Justifier.

Partie B. Anneau catadioptrique

Une lentille de Fresnel est constituée de 5 à 6 anneaux dioptriques et de 10 à 15 anneaux catadioptriques pour des angles supérieurs à 35° . Les anneaux catadioptriques sont modélisés par des prismes dont la base ABC est constituée d'un triangle isocèle d'angle au sommet $\widehat{C}$ égal à 110° .

Note : la normale en H ne passe pas par C .



I.7) Déterminer l'expression puis la valeur de l'angle limite, noté α_L en H , point d'incidence du rayon sur AB . À quelle condition sur α y a-t-il réflexion totale en H ?

I.8) Quelle relation existe-t-il entre i_2 et i_3 ? entre i_1 et i_4 ? Justifier. En déduire que le prisme se comporte comme un miroir plan parallèle à la base AB .

I.9) Soit un rayon se réfléchissant sur un miroir plan. Montrer que si on tourne le miroir d'un angle β , le rayon réfléchi tourne d'un angle 2β .

I.10) Pour un rayon incident incliné de 40° sur l'axe optique, en déduire de quel quel angle il faut incliner la base AB du prisme par rapport à l'axe optique afin que le rayon émerge parallèlement à l'axe optique.

I.11) Déterminer dans ce cas la valeur de α . La condition de réflexion totale est-elle vérifiée ?

PROBLÈME II

Observation de Jupiter

Un astronome amateur adepte de l'imagerie numérique désire photographier Jupiter lors d'une période favorable à son observation.

Pour un observateur terrestre, Jupiter est vue sous un angle α qui varie suivant la distance Terre-Jupiter. Les orbites de la Terre et de Jupiter sont assimilées à des cercles dans un même plan, ayant pour centre le Soleil, de rayons respectifs $R_T = 150 \times 10^6$ km et $R_J = 780 \times 10^6$ km et décrits dans le même sens. Jupiter est modélisée par une sphère de diamètre $d_J = 140\,000$ km.

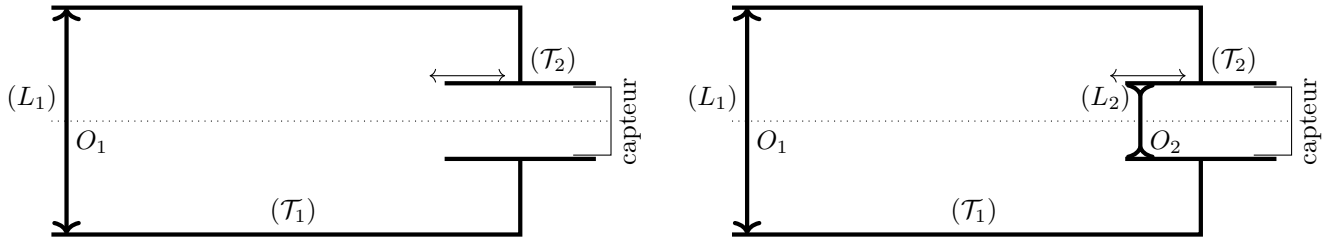
II.1) Représenter la disposition des planètes pour laquelle l'observation est la plus favorable, c'est-à-dire pour laquelle l'angle sous lequel on voit Jupiter est maximal. Justifier le nom d'opposition donné à cette configuration.

II.2) Calculer alors l'angle maximal α_0 sous lequel on voit Jupiter depuis la Terre, en secondes d'arc ($1^\circ = 3600''$).

Les orbites étant en fait elliptiques, la valeur de α_0 n'est pas exactement celle-ci, mais $\alpha_0 = 50''$. On adoptera cette valeur dans toute la suite du problème.

L'astronome amateur désire photographier la planète Jupiter vue depuis la Terre à l'opposition. Il utilise une lunette astronomique (voir figure ci-dessous à gauche) dont l'objectif est assimilé à une lentille mince convergente L_1 de diamètre

$d_1 = 235$ mm et de distance focale $f'_1 = 2350$ mm, montée sur un tube $\mathcal{T}_1$. Une caméra CCD est fixée sur un tube $\mathcal{T}_2$ appelé « porte oculaire ». La mise au point est faite en faisant coulisser $\mathcal{T}_2$. Dans toute la suite, on se placera dans le cadre de l'optique géométrique et dans les conditions de Gauss.



Le fabricant de la caméra donne les caractéristiques techniques suivantes pour le capteur : modèle ICX618, type CCD, noir et blanc, rectangulaire de diagonale $d_c = 4,48$ mm, surface $S_c = 9,63$ mm², comptant $N = 307200$ pixels de forme carrée.

II.3) Calculer la largeur ℓ_c et la hauteur h_c du capteur, ainsi que la largeur ε_c d'un pixel.

II.4) À quelle distance de L_1 faut-il placer le capteur pour y obtenir une image nette de Jupiter ? Quelle est alors la largeur, exprimée en nombre de pixels, de l'image de Jupiter sur le capteur ?

II.5) Pour estimer la précision avec laquelle on doit faire la mise au point, on suppose que l'ensemble ($\mathcal{T}_2$ -capteur) se trouve à une distance ε_0 de la position assurant une image parfaitement nette.

En raisonnant sur les rayons issus du point de Jupiter situé sur l'axe optique de L_1 , expliquer physiquement (faire un schéma) que l'image de ce point sur le capteur n'est plus ponctuelle et forme une tache de largeur ε_t . On distinguera les deux sens possibles de décalage du porte oculaire.

II.6) À quelle condition sur ε_t et ε_c cette non ponctualité ne se remarquera pas sur le capteur utilisé ? En déduire la valeur maximale autorisée pour ε_0 sans qu'il y ait d'incidence sur la netteté de l'image formée sur le capteur (tolérance sur la mise au point).

Pour obtenir une image plus grande de la planète, on intercale une lentille de Barlow, modélisée ici par une lentille mince (L_2) divergente, de distance focale f'_2 , placée à la distance $D_{2c} = 200$ mm du capteur (figure précédente à droite). La mise au point se fait en translatant l'ensemble (L_2 -capteur), fixé sur le tube porte oculaire. On notera D_{12} la distance entre (L_1) et (L_2) et on admettra que F'_1 est situé entre (L_2) et le capteur.

II.7) Comment faut-il choisir f'_2 et à quelle valeur doit-on régler D_{12} pour que le dispositif produise sur le capteur de la caméra une image de Jupiter trois fois plus large que précédemment ?

II.8) Le dispositif de Barlow est alors qualifié de « tripleur de focale ». Proposer une justification à ce terme.

PROBLÈME III

Propriétés acido-basiques du béton

La prise du ciment pour fabriquer du béton s'effectue lorsque l'on verse de l'eau sur un mélange composé de poudre de ciment et de charge (sable et granulat). Elle consiste en un durcissement conduisant, à partir du silicate tricalcique (Ca_3SiO_5) du ciment, à la formation de deux espèces chimiques : le silicate tricalcique hydraté ($\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) et l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$. Cette espèce confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique.

Données à 298 K :

- produits de solubilité : $\text{p}K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5,0$; $\text{p}K_s(\text{CaCO}_3) = 8,5$
- constantes d'acidité : $\text{p}K_A(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{p}K_A(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,4$
- produit ionique de l'eau : $\text{p}K_e = 14,0$
- conductivités ioniques molaires (en $\text{mS} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$: $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) = 35,0$; $\lambda(\text{HO}^-) = 19,8$; $\lambda(\text{Cl}^-) = 7,6$; $\lambda(\text{Ca}^{2+}) = 11,9$.

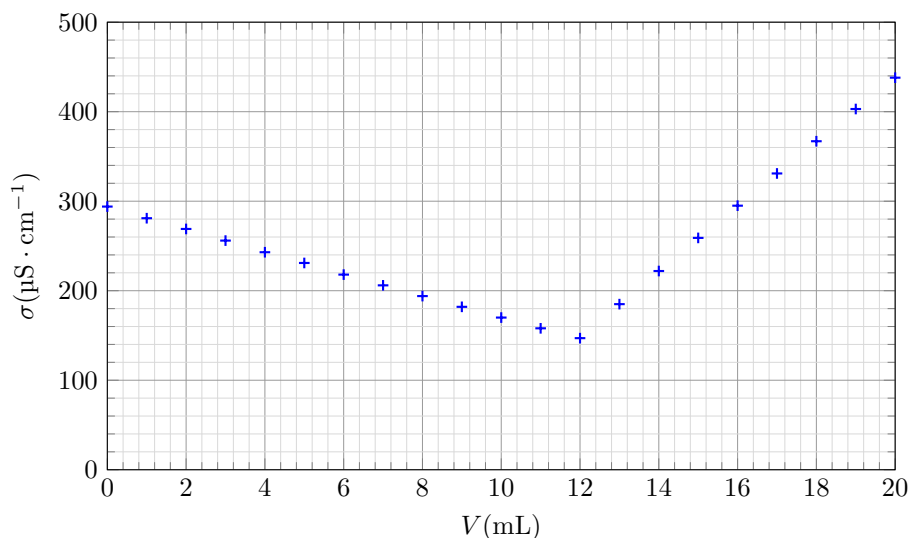
Partie A. Solution d'hydroxyde de calcium

III.1) Déterminer la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure.

III.2) En déduire le pH d'une eau saturée en hydroxyde de calcium.

Partie B. Dosage d'une solution interstitielle

On cherche à déterminer à l'aide d'un titrage la concentration c en hydroxyde de calcium d'une eau restée en contact avec du béton. Pour ce faire on prélève un volume $V_0 = 10\text{ mL}$ de cette eau, auquel on ajoute un volume $V_e \approx 200\text{ mL}$ d'eau distillée. On titre par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_0 = 2,0 \times 10^{-2}\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie en mesurant la conductivité σ de la solution titrée en fonction du volume v de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-dessous.



III.3) Écrire la réaction de titrage et indiquer la valeur de sa constante d'équilibre à 298 K. Commenter.

III.4) Déterminer le volume équivalent V_E et en déduire la concentration c . L'eau est-elle saturée en hydroxyde de calcium ?

Dans la suite de cette partie, on cherche à déterminer l'équation de la courbe de titrage.

III.5) Exprimer les quantités initiales des ions présents initialement en fonction de c et V_0 .

III.6) Exprimer les quantités d'ions présents après avoir versé un volume $V < V_E$ de la solution. On n'oubliera pas les ions spectateurs. En déduire l'expression de la conductivité σ en fonction de c , c_0 , V_e , V_0 et V .

III.7) Même question pour $V > V_E$.

III.8) Exprimer le rapport des pentes des parties linéaires de la courbe de titrage, en fonction des conductivités molaires ioniques. Mesurer ce rapport sur le graphe. Le résultat est-il cohérent ?

Partie C. Carbonatation du béton

Le dioxyde de carbone présent dans l'atmosphère peut se dissoudre en solution aqueuse. Dans le cas des solutions basiques il se dissout sous forme d'ions carbonate CO_3^{2-} . Lorsque le phénomène se produit sur un béton, les ions carbonate issus du dioxyde de carbone peuvent remplacer les ions HO^- de l'hydroxyde de calcium (formation de $\text{CaCO}_3(\text{s})$). On parle alors de carbonatation du béton, conduisant à une fragilisation de sa structure.

III.9) Établir, en justifiant rapidement, le diagramme de prédominance des espèces en solution du carbone : $\text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$; $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$; $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$. Justifier que dans le cas du béton, le dioxyde du carbone dissous en surface se trouve bien sous la forme de carbonate.

III.10) À l'aide des données, montrer alors que la carbonatation du béton est thermodynamiquement favorisée.

PROBLÈME I

Lentilles de Fresnel

Partie A. Anneau dioptrique

I.1) (a) et (b) traduisent la deuxième loi de Snell pour la réfraction aux deux dioptries traversés.

On obtient (c) en sommant les angles du triangle supérieur : $A + (\pi/2 - r) + (\pi/2 - r') = \pi$.

On obtient D en sommant les deux déviations provoqués par la réfraction sur les dioptries : $D = (i - r) + (i' - r') = i + i' - A$.

I.2) $D = i$. On a alors $i' = A$

I.3) $\sin(A) = \sin(i') = n \sin(r') = n \sin(A - r) = n \sin(A) \cos(r) - n \cos(A) \sin(r)$.

Donc $(n \cos(r) - 1) \sin(A) = n \cos(A) \sin(r) = \cos(A) \sin(i)$. Il vient $\tan(A) = \frac{\sin(i)}{n \cos(r) - 1}$.

Puisque $\cos(r) = \sqrt{1 - \sin^2(r)} = \sqrt{1 - \sin^2(i)/n^2}$ on obtient $\tan(A) = \frac{\sin(i)}{\sqrt{n^2 - \sin^2(i)} - 1}$.

I.4) $h = \frac{e}{\tan(A)}$.

I.5) Application numérique : $A_1 = 20,8^\circ$ et $h_1 = 26,3 \text{ cm}$.

I.6) $\tan(A)$ est une fonction croissante de i (numérateur croissant, dénominateur décroissant). Si i augmente, A augmente aussi et h diminue.

Partie B. Anneau catadioptrique

I.7) L'angle limite correspond à une réfraction selon un angle limite $\pi/2$. D'après Snell-Descartes, $n \sin(\alpha_L) = \sin(\pi/2) = 1$ donc $\alpha_L = \arcsin(1/n) = 36^\circ$. Pour qu'il y ait réflexion totale il faut $\alpha > \alpha_L$.

I.8) D'après la deuxième loi de Snell pour la réflexion, l'angle du rayon réfléchi par rapport à la normale vaut aussi α .

Dans le triangle AHI (où I est le point d'incidence du rayon sur le prisme), $(\pi/2 + i_2) + (\pi/2 - \alpha) + \hat{A} = \pi$ donc $i_2 = \alpha - \hat{A}$. De même dans le triangle BHJ (où J est le point d'émergence du rayon), $i_3 = \alpha - \hat{B}$.

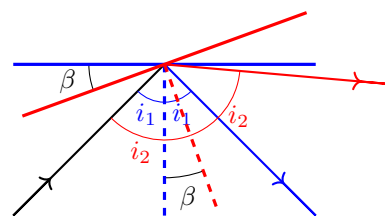
Le prisme étant à base isocèle, les angles $\hat{A}$ et $\hat{B}$ sont égaux (à 35°). On en déduit que $i_2 = i_3$, puis par application de la deuxième loi de Descartes pour la réfraction, que $i_1 = i_4$.

Le rayon incident et le rayon émergent font donc le même angle par rapport à la base AB , comme lors d'une réflexion sur ce plan ou tout autre plan parallèle.

I.9) Un rayon incident sur un miroir avec un angle d'incidence i est réfléchi avec un angle de réflexion i , il est donc dévié de $2i$.

Lorsqu'on tourne le miroir d'un angle β , la normale tourne d'un angle β , donc l'angle d'incidence augmente de β : $i_2 = i_1 + \beta$.

La déviation passe de $2i_1$ à $2i_2 = 2i_1 + 2\beta$: elle augmente de 2β , ce qui signifie que le rayon réfléchi pivote de 2β .



I.10) Il faut que la déviation soit égale à $i = 40^\circ$. D'après le résultat précédent, il faut faire tourner le miroir équivalent au prisme d'un angle moitié, soit $i/2 = 20^\circ$.

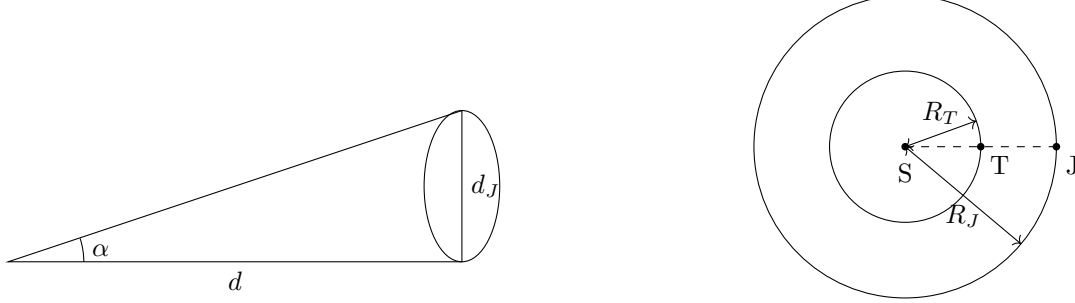
I.11) L'angle du rayon incident par rapport au côté AC vaut alors $180^\circ - \hat{A} - 20^\circ = 125^\circ$. Or cet angle est aussi $i_1 + 90^\circ$. On a donc $i_1 = 35^\circ$.

Donc $i_2 = \arcsin(\sin(i_1)/n) = 19,7^\circ$ et $\alpha = i_2 + 35^\circ = 54,7^\circ$ qui est supérieur à α_L : **la réflexion totale a bien lieu.**

PROBLÈME II

Observation de Jupiter

II.1) L'angle α est maximal lorsque la distance d est minimale : cela correspond à un alignement Soleil-Terre-Jupiter, dans cet ordre. Ainsi Jupiter est opposé au Soleil vu de la Terre, d'où le terme d'opposition.



II.2) La distance Terre-Jupiter dans cette configuration vaut $d_{\min} = R_J - R_T = 630 \times 10^6$ km.

L'angle maximal α_0 sous lequel on voit Jupiter depuis la Terre est donné par $\tan \alpha_0 = d_J / d_{\min}$.

En faisant l'hypothèse des petits angles, on obtient $\alpha_0 \approx \tan(\alpha_0) = \frac{d_J}{R_J - R_T} = 2,2 \times 10^{-4} \text{ rad} = 46''$.

II.3) $S_c = \ell_c \times h_c$ et $d_c = \sqrt{\ell_c^2 + h_c^2}$ donc $d_c^2 = \ell_c^2 + S_c^2 / \ell_c^2$. En posant $x = \ell_c^2$ ou $x = h_c^2$, il vient $d_c^2 = x + S_c^2 / x$ puis $x^2 - d_c^2 x + S_c^2 = 0$. Les racines sont $x_{\pm} = \frac{1}{2} (d_c^2 \pm \sqrt{d_c^4 - 4S_c^2}) = (12,9 \text{ mm}^2; 7,21 \text{ mm}^2)$. Ce sont les carrés de la largeur et de la hauteur (en effet, le choix que l'on a fait pour x est indifférent). On en déduit $\ell_c = 3,59 \text{ mm}$ et $h_c = 2,69 \text{ mm}$.

L'aire d'un pixel est ε_c^2 , N pixels ont une aire $N\varepsilon_c^2 = S_c$. On en déduit $\varepsilon_c = \sqrt{S_c / N} = 5,60 \mu\text{m}$.

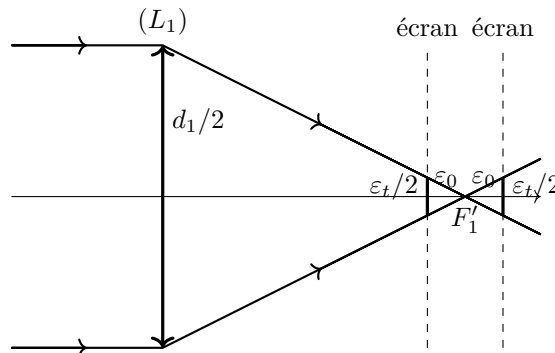
II.4) La distance de la lunette à Jupiter est bien supérieure à la distance focale de la lentille (L_1) et peut être numériquement assimilée à l'infini. On en déduit que l'image de Jupiter est dans le plan focal image de la lentille, à la distance focale f'_1 de O_1 .

En utilisant la relation du grandissement, $\gamma = \frac{\overline{O_1 A'}}{\overline{O_1 A}}$ où $\overline{O_1 A'} = f'_1$ et $\overline{O_1 A} = -d_{\min}$.

Or, $\gamma = \frac{\overline{A' B'}}{\overline{A B}}$ avec $\overline{A B} = d_J$. On en déduit $\overline{A' B'} = -\frac{d_J f'_1}{d_{\min}} = -\alpha_0 f'_1 = -0,57 \text{ mm}$.

L'image de Jupiter sur le capteur est retournée et de diamètre 0,57 mm, ce qui représente **102 pixels**.

II.5) Les rayons issus de A situé sur l'axe optique forment un faisceau cylindrique qui traverse la lentille puis qui converge au foyer image F' . Si l'écran est décalé, le faisceau l'intercepte en formant une tache.



En utilisant le théorème de Thalès, $\frac{\varepsilon_t/2}{d_1/2} = \frac{\varepsilon_0}{f'_1}$ donc la tache obtenue (quelque soit la position de l'écran, en avant ou en

arrière) a pour diamètre $\varepsilon_t = \frac{d_1 \varepsilon_0}{f'_1}$.

II.6) Cette non-punctualité ne se remarquera pas si $\varepsilon_t < \varepsilon_c$ soit $\varepsilon_0 < \frac{\varepsilon_c f'_1}{d_1} = 56 \mu\text{m}$. La mise au point doit être très précise.

II.7) L'image $A'B'$ de Jupiter par (L_1) déterminée précédemment, devient l'objet pour la lentille (L_2) . L'image définitive sur le capteur est notée $A''B''$.

D'après la formule du grandissement, $\gamma = \frac{\overline{O_2 A''}}{\overline{O_2 A'}}$ où $\overline{O_2 A''} = D_{2c} > 0$ et $\overline{O_2 A'} = \overline{O_2 F'_1} = f'_1 - D_{12} > 0$.

γ est donc positif et on souhaite une image agrandie 3 fois donc $\gamma = 3$.

On en déduit $D_{12} = f'_1 - \frac{D_{2c}}{\gamma} = 2283 \text{ mm}$.

De plus, en utilisant la relation du grandissement de Descartes, $\frac{1}{\overline{O_2 A''}} - \frac{1}{\overline{O_2 A'}} = \frac{1}{f'_2}$, il vient $f'_2 = \frac{\overline{O_2 A'} \times \overline{O_2 A''}}{\overline{O_2 A'} - \overline{O_2 A''}} = \frac{\overline{O_2 A''}}{1 - \overline{O_2 A''}/\overline{O_2 A'}} = \frac{\overline{O_2 A''}}{1 - \gamma}$ donc $f'_2 = \frac{D_{2c}}{1 - \gamma} = -100 \text{ mm}$. C'est effectivement une lentille divergente car sa distance focale est négative.

II.8) Pour une lentille unique, le grandissement est proportionnel à la distance focale de la lentille. Un grandissement trois fois supérieur correspond à multiplier par 3 la distance focale de la lentille.

PROBLÈME III

Propriétés acido-basiques du béton

Partie A. Solution d'hydroxyde de calcium

III.1) L'hydroxyde de calcium se dissout dans l'eau selon la réaction d'équation : $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) = \text{Ca}^{2+}(\text{aq}) + 2 \text{HO}^-(\text{aq})$. Lorsque la solution est saturée, les concentrations sont telles que $[\text{Ca}^{2+}]_{eq} = s$ et $[\text{HO}^-]_{eq} = 2s$ avec s la solubilité.

Par définition $K_s(\text{Ca(OH)}_2) = \frac{[\text{Ca}^{2+}]_{eq} \times [\text{HO}^-]_{eq}^2}{(C^\circ)^3} = \frac{4s^3}{(C^\circ)^3}$ d'où $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4} C^\circ} = 1,34 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

III.2) $[\text{H}_3\text{O}^+]_{eq} = \frac{K_e(C^\circ)^2}{[\text{HO}^-]_{eq}} = \frac{K_e}{2\sqrt[3]{K_s/4}} = \frac{K_e}{\sqrt[3]{2K_s}}$ donc $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]_{eq}/C^\circ) = -\log(K_e) + \frac{1}{3}\log(2K_s)$ soit

$\text{pH} = \text{p}K_e - \frac{1}{3}\text{p}K_s + \frac{1}{3}\log(2) = 12,4$. C'est une solution fortement basique.

Partie B. Dosage d'une solution interstitielle

III.3) L'acide chlorhydrique est totalement dissocié en solution sous forme d'ions H_3O^+ et Cl^- . H_3O^+ est un acide qui réagit avec HO^- qui est une base, selon la réaction d'équation : $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{HO}^-(\text{aq}) = 2 \text{H}_2\text{O}(\ell)$.

C'est la réaction inverse de l'autoprotolyse de l'eau. Sa constante d'équilibre est donc l'inverse du produit ionique de l'eau : $K = 1/K_e = 1,0 \times 10^{14}$.

Cette réaction peut être considérée comme totale, ce qui est appropriée comme réaction de titrage.

III.4) L'équivalence est repérée au changement de pente de la courbe de la conductivité, soit pour $V_E = 12,0 \text{ mL}$.

Or à l'équivalence les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques, soit $n_E(\text{H}_3\text{O}^+) = n_i(\text{HO}^-)$.

Pour une solution de concentration c en hydroxyde de calcium, $[\text{HO}^-] = 2c$ donc $n_i(\text{HO}^-) = 2cV_0$. Puisque $n_E(\text{H}_3\text{O}^+) = c_0V_E$, on obtient $c = \frac{c_0V_E}{2V_0} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

Ce résultat est légèrement inférieur à la valeur calculée en III.1), la solution n'est donc pas totalement saturée.

III.5) Initialement $n_i(\text{HO}^-) = 2cV_0$ et $n_i(\text{Ca}^{2+}) = cV_0$.

III.6) Lorsqu'on verse un volume V de la solution titrante, on ajoute des ions oxonium et des ions chlorures en quantité $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{Cl}^-) = c_0V$.

Avant l'équivalence, les ions H_3O^+ sont limitants donc ils disparaissent entièrement. En revanche, les ions Cl^- sont spectateurs et s'accumulent dans la solution.

On a ainsi dans le mélange réactionnel : $n(\text{HO}^-) = n_i(\text{HO}^-) - n(\text{H}_3\text{O}^+) = 2cV_0 - c_0V$; $n(\text{Ca}^{2+}) = cV_0$ et $n(\text{Cl}^-) = c_0V$.

La conductivité a alors pour expression :

$$\sigma = \lambda(\text{HO}^-) \frac{2cV_0 - c_0V}{V_0 + V + V_e} + \lambda(\text{Ca}^{2+}) \frac{cV_0}{V_0 + V + V_e} + \lambda(\text{Cl}^-) \frac{c_0V}{V_0 + V + V_e}$$

III.7) Après l'équivalence, les ions HO^- deviennent limitants, ils disparaissent complètement et il reste l'excès d'ions oxonium.

On a ainsi dans le mélange réactionnel : $n(\text{H}_3\text{O}^+) = n(\text{H}_3\text{O}^+) - n_i(\text{HO}^-) = c_0V - 2cV_0$; $n(\text{Ca}^{2+}) = cV_0$ et $n(\text{Cl}^-) = c_0V$.

La conductivité a alors pour expression :

$$\sigma = \lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{c_0V - 2cV_0}{V_0 + V + V_e} + \lambda(\text{Ca}^{2+}) \frac{cV_0}{V_0 + V + V_e} + \lambda(\text{Cl}^-) \frac{c_0V}{V_0 + V + V_e}$$

III.8) Le volume V_e étant très grand, le volume total $V_{tot} = V_0 + V + V_e$ varie peu en valeur relative lors du titrage ; on peut le considérer comme constant.

Ainsi, la pente avant l'équivalence vaut : $\lambda(\text{HO}^-) \frac{-c_0}{V_{tot}} + \lambda(\text{Cl}^-) \frac{c_0}{V_{tot}} = \frac{c_0}{V_{tot}} (\lambda(\text{Cl}^-) - \lambda(\text{HO}^-))$.

La pente après l'équivalence vaut : $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) \frac{c_0}{V_{tot}} + \lambda(\text{Cl}^-) \frac{c_0}{V_{tot}} = \frac{c_0}{V_{tot}} (\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-))$.

Le rapport des pentes après / avant l'équivalence vaut alors $r = \frac{\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) + \lambda(\text{Cl}^-)}{\lambda(\text{Cl}^-) - \lambda(\text{HO}^-)} = -3,49$.

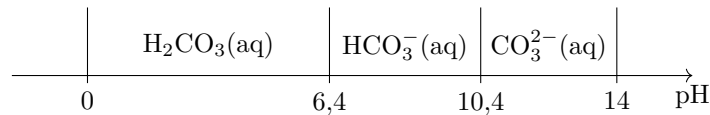
Graphiquement on trouve une pente (en $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mL}^{-1}$) après l'équivalence égale à 36 et avant l'équivalence égale à -12, le rapport vaut -3,0 ce qui est assez éloigné de la valeur théorique. Ceci est dû au fait que le volume ne peut pas être considéré comme constant.

Partie C. Carbonatation du béton

III.9) Pour un couple AH/A^- , la relation d'Henderson : $\text{pH} = \text{p}K_A(\text{AH}/\text{A}^-) + \log \left(\frac{[\text{A}^-]_{eq}}{[\text{AH}]_{eq}} \right)$ montre que :

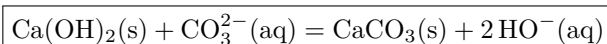
- lorsque $\text{pH} > \text{p}K_A(\text{AH}/\text{A}^-)$, $[\text{A}^-]_{eq} > [\text{AH}]_{eq}$, A^- domine dans le couple ;
- lorsque $\text{pH} < \text{p}K_A(\text{AH}/\text{A}^-)$, $[\text{A}^-]_{eq} < [\text{AH}]_{eq}$, AH domine dans le couple.

On obtient ainsi le diagramme de prédominance suivant pour les espèces issues du dioxyde de carbone dissous :



Dans l'eau interstitielle saturée en hydroxyde de calcium de $\text{pH} = 12,1$, la forme largement prédominante est l'ion carbonate $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$.

III.10) La réaction de carbonatation du béton est le remplacement des ions hydroxyde de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ par les ions carbonate :



C'est la combinaison linéaire de la dissolution de l'hydroxyde de calcium et de l'inverse de la dissolution du carbonate de calcium donc la constante d'équilibre vaut :

$$K^\circ = \frac{K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{K_s(\text{CaCO}_3)} = 10^{\text{p}K_s(\text{CaCO}_3) - \text{p}K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)} = 3 \times 10^3$$

C'est très supérieur à 1 : la réaction est thermodynamiquement favorisée.