

## DS 3 : interférences lumineuses et thermochimie

Durée : 4h

### Indications

- Le sujet est divisé en 3 parties **indépendantes**.
  - Les calculatrices **sont interdites**.
  - Une absence d'unité non justifiée à la fin d'une application numérique **ne comptera aucun point**.
  - Indiquer clairement le numéro de la question (exemple question 5.1 de la partie B noter "B5.1", question 21 de la partie C noter "C21", etc.), aérer la copie et encadrer vos résultats afin de **faciliter le travail du correcteur**.
- 

### Partie A

1. Donner les deux formules de conjugaison des lentilles minces de Descartes.
2. Donner la définition d'un oscillateur harmonique, les équations qu'il respecte et donner un exemple.
3. Donner les trois référentiels utilisés en mécanique.
4. Donner l'expression de la force de gravitation.
5. Donner l'expression de la force de rappel d'un ressort.
6. Donner le théorème de l'énergie cinétique.
7. Donner l'expression du théorème du moment cinétique.
8. Définir une transformation monotherme, isotherme, monobare, isobare, isochore.
9. Donner l'expression du champ magnétique créé par une bobine longue.
10. Donner la loi de Faraday.

## Partie B

$$\cos(p) + \cos(q) = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \cos\left(\frac{p-q}{2}\right)$$

$$\cos(p) - \cos(q) = -2 \sin\left(\frac{p+q}{2}\right) \sin\left(\frac{p-q}{2}\right)$$

$$\sin(p) + \sin(q) = 2 \sin\left(\frac{p+q}{2}\right) \cos\left(\frac{p-q}{2}\right)$$

$$\sin(p) - \sin(q) = 2 \sin\left(\frac{p-q}{2}\right) \cos\left(\frac{p+q}{2}\right)$$

$$ch^2(x) - sh^2(x) = 1$$

### Premier problème :

#### Interférences lumineuses : dispositif des trous d'Young

On réalise, dans l'air, l'expérience des trous d'Young à l'aide du dispositif décrit et schématisé ci-dessous.

Un laser, de longueur d'onde dans le vide  $\lambda$ , émet un faisceau lumineux cylindrique d'axe  $z'z$ .

On suppose par la suite, sauf mention contraire dans la question 1/, que le faisceau du laser éclaire entièrement et de manière uniforme les différentes ouvertures qui sont placées sur son passage.

Une plaque opaque (P), percée de deux trous circulaires  $S_1$  et  $S_2$  de même taille et de faibles dimensions, est placée perpendiculairement à l'axe  $z'z$ .

On note  $O'$  le milieu du segment  $[S_1S_2]$ . Le point  $O'$  appartient à l'axe  $z'z$ .

La distance entre les centres des deux trous  $S_1$  et  $S_2$  est notée  $a$ .

Le phénomène d'interférences est observé sur un écran (E) placé perpendiculairement à l'axe  $z'z$ .

Soit  $O$  le point de l'écran (E) appartenant à l'axe  $z'z$ .

La distance entre la plaque (P) et l'écran (E) est égale à  $D$ . On a ainsi  $D = O'O$ .

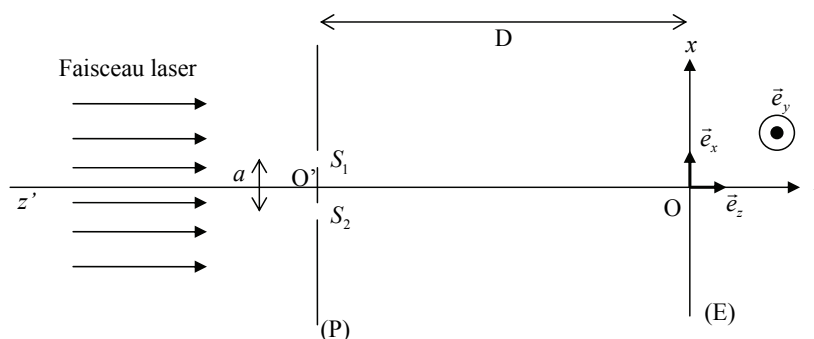
L'espace est rapporté au repère cartésien  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  défini comme suit :

$\vec{e}_z$  : vecteur unitaire de l'axe  $Oz$ , orienté de la plaque (P) vers l'écran (E).

$\vec{e}_x$  : vecteur unitaire de l'axe  $Ox$ , parallèle à  $[S_1S_2]$  et orienté de  $S_2$  vers  $S_1$ .

$\vec{e}_y$  : vecteur unitaire de l'axe  $Oy$  tel que la base  $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$  soit orthonormée directe.

Dans tout le problème, l'indice de réfraction de l'air sera pris égal à 1.



2/14

### Troisième partie : description quantitative du phénomène

#### 5/ Différence de chemin optique

Soit un point  $M$  de l'écran (E), de coordonnées  $(x, y, 0)$  dans le repère  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ .

5.1/ Exprimer les coordonnées des trous  $S_1$  et  $S_2$  dans le repère  $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ .

Exprimer les distances  $S_1M$  et  $S_2M$ , respectivement entre les trous  $S_1$  et  $S_2$  et le point  $M$ . On exprimera  $S_1M$  et  $S_2M$  en fonction de  $a, D, x$  et  $y$ .

En déduire l'expression de la différence de chemin optique  $\delta(M) = S_2M - S_1M$  au point  $M$  entre les rayons issus de  $S_1$  et  $S_2$ . On exprimera  $\delta(M)$  en fonction de  $a, D, x$  et  $y$ . Le calcul sera mené sans aucune approximation.

5.2/ La distance  $a$  entre les deux trous étant petite par rapport à la distance d'observation  $D$ , et le point  $M$  étant proche du point  $O$ , on peut considérer que  $a, x, y$  sont très petits devant  $D$ .

En faisant un développement limité au premier ordre de l'expression de  $\delta(M)$  obtenue précédemment, en déduire l'expression simplifiée de  $\delta(M)$  en fonction de  $a, D$  et  $x$ .

5.3/ En prenant en compte l'expression de  $\delta(M)$  calculée à la question précédente, expliquer comment serait modifiée la figure d'interférences si on remplaçait les deux trous par deux fentes très fines appartenant à la plaque (P), parallèles à l'axe  $Oy$  et distantes de  $a$  ?

#### 6/ Intensité lumineuse de l'onde résultante

On représente par  $s_1(t) = s_2(t) = s_0 \cos\left(\frac{2\pi c}{\lambda} t\right)$  l'expression des ondes respectivement aux points  $S_1$  et  $S_2$ .

$s_0$  représente l'amplitude de l'onde considérée,  $c$  représente la célérité de la lumière dans le vide et  $t$  le temps.

On néglige l'atténuation de l'onde entre les trous et le point  $M$ .

6.1/ Déterminer l'expression  $s_{1M}(t)$  de l'onde issue du trou  $S_1$  lorsqu'elle arrive au point  $M$ . On exprimera  $s_{1M}(t)$  en fonction de  $s_0, S_1M, c, \lambda$  et  $t$ .

Déterminer, de même, l'expression  $s_{2M}(t)$  de l'onde issue du trou  $S_2$  lorsqu'elle arrive au point  $M$ . On exprimera  $s_{2M}(t)$  en fonction de  $s_0, S_2M, c, \lambda$  et  $t$ .

6.2/ En déduire l'expression  $s_M(t)$  de l'onde qui résulte de la superposition des deux ondes  $s_{1M}(t)$  et  $s_{2M}(t)$  au point  $M$ . On exprimera  $s_M(t)$  en fonction de  $s_0, S_1M, S_2M, c, \lambda$  et  $t$ .

Mettre l'expression de  $s_M(t)$  sous la forme du produit d'un terme indépendant du temps (amplitude de l'onde) et d'un terme dépendant du temps.

6.3/ Sachant que l'intensité lumineuse  $I_M$  (appelée aussi éclairement) qui résulte, au point  $M$ , de l'onde  $s_M(t)$  est proportionnelle au carré de l'amplitude de  $s_M(t)$  avec  $K$  constante de proportionnalité, exprimer l'intensité lumineuse  $I_M$  au point  $M$  en fonction de  $s_0, K, \delta$  et  $\lambda$  puis en fonction de  $s_0, K, a, x, \lambda$  et  $D$ .

6.4/ Calculer, en détaillant clairement le raisonnement effectué, l'expression de l'interfrange  $i$  de la figure d'interférences. Exprimer  $i$  en fonction de  $a$ ,  $\lambda$  et  $D$ .

6.5/ Tracer l'allure du graphe de  $I_M$  en fonction de  $x$ .

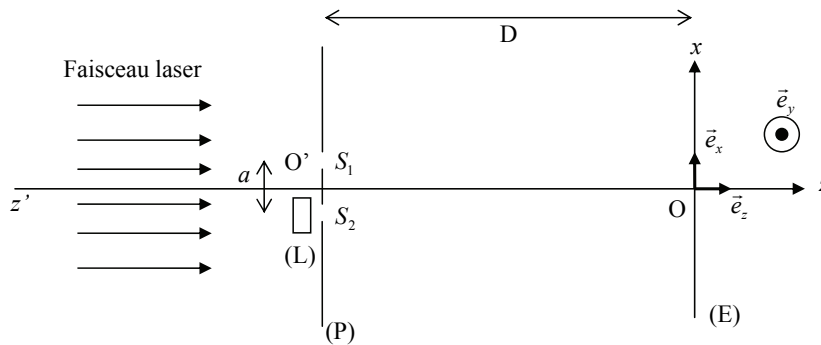
6.6/ Quelle est la position de la frange d'ordre 0 ?

#### Quatrième partie : modification du dispositif interférentiel

Nous nous plaçons encore pour cette partie dans le cas où la distance  $a$  entre les deux trous étant petite par rapport à la distance d'observation  $D$ , et le point  $M$  étant proche du point  $O$ , on peut considérer que  $a$ ,  $x$ ,  $y$  sont très petits devant  $D$ .

##### 7/ Interposition d'une lame à faces parallèles

Dans cette question uniquement, on rajoute devant le trou  $S_2$  une petite lame (L) (verre ou mica) à faces parallèles, d'épaisseur  $e$  et d'indice  $n$  pour la longueur d'onde  $\lambda$  utilisée. Le faisceau laser arrive toujours perpendiculairement à la plaque (P) et traverse la lame (L) sous incidence normale.



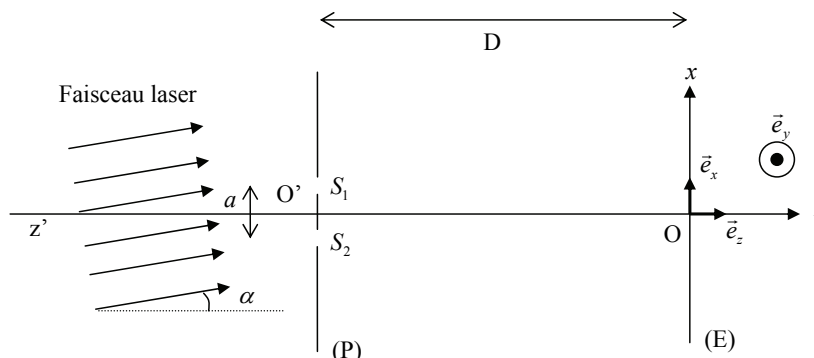
Calculer la différence de chemin optique  $\delta'(M)$  au point  $M$  entre les rayons issus de  $S_1$  et  $S_2$ . Exprimer  $\delta'(M)$  en fonction de  $n$ ,  $e$ ,  $a$ ,  $x$  et  $D$ .

En déduire, en utilisant les résultats de la partie précédente, de quelle distance  $d$  la figure d'interférences sera translatée. On exprimera  $d$  en fonction de  $n$ ,  $e$ ,  $a$  et  $D$ .

Dans quel sens se déplace la figure d'interférences par rapport au cas de la question précédente ?

##### 8/ Inclinaison du faisceau laser

Les rayons du faisceau laser ne sont plus parallèles à l'axe  $z'z$ . Ils sont inclinés d'un angle  $\alpha$  par rapport à cet axe. On se placera dans le cas où l'angle  $\alpha$  est petit.



Comment est modifiée la figure d'interférences ?

Quelle est dans ce cas la position de la frange d'ordre 0 ?

5.1. D'après l'énoncé les coordonnées des trous  $S_1$  et  $S_2$  sont respectivement  $(\frac{a}{2}, 0, -D)$  et  $(-\frac{a}{2}, 0, -D)$ .

La distance  $S_1M$  est

$$S_1M = \sqrt{(x - x_1)^2 + (y - y_1)^2 + (z - z_1)^2} = \sqrt{\left(x - \frac{a}{2}\right)^2 + y^2 + D^2}.$$

La distance  $S_2M$  est

$$S_2M = \sqrt{(x - x_2)^2 + (y - y_2)^2 + (z - z_2)^2} = \sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + y^2 + D^2}.$$

La différence de chemin optique est donc

$$\delta(M) = S_2M - S_1M = \sqrt{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + y^2 + D^2} - \sqrt{\left(x - \frac{a}{2}\right)^2 + y^2 + D^2}.$$

5.2. Afin d'effectuer le développement limité, on commence par factoriser par  $D$  dans l'expression précédente

$$\delta(M) = D \left( \sqrt{1 + \frac{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + y^2}{D^2}} - \sqrt{1 + \frac{\left(x - \frac{a}{2}\right)^2 + y^2}{D^2}} \right).$$

On peut alors utiliser le développement limit  $(1 + X)^a \approx 1 + aX$  lorsque  $X \ll 1$ , ainsi

$$\begin{aligned} \delta(M) &\approx D \left( 1 + \frac{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 + y^2}{2D^2} - 1 - \frac{\left(x - \frac{a}{2}\right)^2 + y^2}{2D^2} \right) \\ &\approx \frac{\left(x + \frac{a}{2}\right)^2 - \left(x - \frac{a}{2}\right)^2}{2D} \\ &\approx \frac{ax}{D}. \end{aligned}$$

5.3. La différence de marche ne dépend que de  $x$  ; les franges d'interférences sont des lieux  $x = \text{cte}$  : si on remplace les trous par des fentes on observera des franges rectilignes parallèles à l'axe  $(Oy)$ .

6.1. L'expression de l'onde issue de  $S_1$  au point  $M$  est

$$\begin{aligned} s_{1M}(t) &= s_0 \cos \left( \frac{2\pi c}{\lambda} t - \varphi_1(M) \right) \\ &= s_0 \cos \left( \frac{2\pi c}{\lambda} t - \frac{2\pi}{\lambda} (S_1M) \right). \end{aligned}$$

L'expression de l'onde issue de  $S_2$  au point  $M$  est

$$\begin{aligned} s_{2M}(t) &= s_0 \cos \left( \frac{2\pi c}{\lambda} t - \varphi_2(M) \right) \\ &= s_0 \cos \left( \frac{2\pi c}{\lambda} t - \frac{2\pi}{\lambda} (S_2M) \right). \end{aligned}$$

6.2. L'onde résultante est

$$\begin{aligned} s_M(t) &= s_{1M}(t) + s_{2M}(t) \\ &= s_0 \left[ \cos \left( \frac{2\pi c}{\lambda} t - \frac{2\pi}{\lambda} (S_1M) \right) + \cos \left( \frac{2\pi c}{\lambda} t - \frac{2\pi}{\lambda} (S_2M) \right) \right]. \end{aligned}$$

On utilise la relation trigonométrique  $\cos(p) + \cos(q) = 2 \cos\left(\frac{p+q}{2}\right) \cos\left(\frac{p-q}{2}\right)$ , ainsi

$$s_M(t) = 2s_0 \cos \left( \frac{2\pi c}{\lambda} t - \frac{2\pi}{\lambda} ((S_1M) + (S_2M)) \right) \cos \left( \frac{\pi}{\lambda} ((S_2M) - (S_1M)) \right).$$

- 6.3. L'intensité lumineuse au point  $M$  est proportionnelle à la moyenne temporelle du carré de l'amplitude de  $s_M(t)$ . L'amplitude de  $s_M(t)$  est donc le terme ne variant pas en fonction du temps dans l'expression de  $s_M(t)$

$$2s_0 \cos\left(\frac{\pi}{\lambda}((S_2M) - (S_1M))\right).$$

Ainsi

$$\begin{aligned} I_M &= 4K s_M^2(t) \\ &= 4K s_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{\lambda}((S_2M) - (S_1M))\right) \\ &= 4K s_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\left(\frac{\delta(M)}{n}\right)\right) \\ &= 4K s_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{\lambda}(\delta(M))\right) \quad \text{car } n = 1 \text{ ici} \\ &= 4K s_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi ax}{\lambda D}\right) \end{aligned}$$

- 6.4. L'interfrange  $i$  correspond à la distance entre deux franges de même intensité consécutive. On peut donc estimer la distance entre deux franges brillantes. Dans ce cas, l'intensité est maximum, ainsi

$$\begin{aligned} I_{M,max} &= 4K s_0^2 \quad \text{soit} \quad \cos\left(\frac{\pi ax}{\lambda D}\right) = \pm 1 \\ \frac{\pi ax_p}{\lambda D} &= p\pi \quad \text{soit} \quad x_p = \frac{p\lambda D}{a}. \end{aligned}$$

Ainsi l'interfrange est

$$\begin{aligned} i &= x_{p+1} - x_p \\ &= \frac{(p+1)\lambda D}{a} - \frac{p\lambda D}{a} \\ &= \frac{\lambda D}{a}. \end{aligned}$$

- 6.5. L'allure de  $I_M$  est celui d'un cosinus carré dont le minimum vaut 0 et le maximum  $4K s_0^2$ . Les maxima sont atteints pour toutes les valeurs de  $x = \frac{p\lambda D}{a}$ . Les minima sont atteints pour toutes les valeurs de  $x = \frac{(2p+1)\lambda D}{2a}$ .
- 6.6. L'ordre d'interférence  $p$  est défini tel que

$$\begin{aligned} p &= \frac{\delta(M)}{\lambda} \\ &= \frac{ax}{D}. \end{aligned}$$

Pour  $p = 0$  il vient que  $x = 0$ , ainsi la position de la frange d'ordre  $p = 0$  se situe en  $x = 0$ , soit en  $O$  sur l'écran.

- 7.1. La différence de marche  $\delta'(M)$  est

$$\begin{aligned} (SS_2M) - (SS_1M) &= (SS_2) + (S_2M) - (SS_1) - (S_1M) \\ &= (Sx_L) + (x_LS_2) + (S_2M) - (Sx_L) - (x_LS_1) - (S_1M) \\ &= (x_LS_2) - (x_LS_1) + (S_2M) - (S_1M) \\ &= ne - e + \delta(M) \\ &= e(n-1) + \frac{ax}{D}. \end{aligned}$$

À partir des questions précédentes, on obtient une expression de la nouvelle intensité  $I'_M$

$$\begin{aligned} I'_M &= 4K s_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{\lambda}((S_2M) - (S_1M))\right) \\ &= 4K s_0^2 \cos^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\left(e(n-1) + \frac{ax}{D}\right)\right). \end{aligned}$$

Afin de savoir de quelle distance a été translatée la figure d'interférence, on étudie la position de la frange centrale d'ordre d'interférence  $p' = 0$ , soit

$$\begin{aligned} p' &= \frac{\delta'(M)}{\lambda} \\ 0 &= \frac{e}{\lambda} (n-1) + \frac{ax}{\lambda D} \\ x &= -\frac{eD}{a} (n-1). \end{aligned}$$

La frange centrale pour cette configuration est translatée vers les  $x$  négatifs sur une distance  $d = \frac{eD}{a} (n-1)$ .

- 8.1. Comme on l'a fait à la question précédent, on détermine la nouvelle valeur de différence de marche  $\delta''(M)$  dans cette configuration

$$\begin{aligned} (SS_2M) - (SS_1M) &= (SS_2) + (S_2M) - (SS_1) - (S_1M) \\ &= (SS_2) + (S_2M) - (SB) - (BS_1) - (S_1M) \end{aligned}$$

avec  $B$  un point sur la trajectoire d'un rayon passant par  $S_1$  et sur le même plan d'onde que  $S_2$ . Comme  $S_2$  et  $B$  sont sur le même plan d'onde alors  $SS_2 = SB$ . Ainsi

$$\begin{aligned} (SS_2M) - (SS_1M) &= (S_2M) - (BS_1) - (S_1M) \\ (SS_2M) - (SS_1M) &= \delta(M) - a \sin \alpha \end{aligned}$$

avec  $BS_1$  le côté du triangle d'hypoténuse  $S_1S_2$  et d'angle opposé  $\alpha$ . Dans le cas où  $\alpha \ll 1$ , alors  $\sin \alpha \approx \alpha$ , ainsi

$$(SS_2M) - (SS_1M) \approx \delta(M) - a\alpha.$$

À partir des questions précédentes, on obtient une expression de la nouvelle intensité  $I'_M$

$$\begin{aligned} I''_M &= 4K s_0^2 \cos^2 \left( \frac{\pi}{\lambda} ((S_2M) - (S_1M)) \right) \\ &= 4K s_0^2 \cos^2 \left( \frac{\pi}{\lambda} \left( \frac{ax}{D} - a\alpha \right) \right). \end{aligned}$$

Afin de savoir de quelle distance a été translatée la figure d'interférence, on étudie la position de la frange centrale d'ordre d'interférence  $p' = 0$ , soit

$$\begin{aligned} p' &= \frac{\delta''(M)}{\lambda} \\ 0 &= \frac{\frac{ax}{D} - a\alpha}{\lambda} \\ x &= \alpha D. \end{aligned}$$

La frange centrale pour cette configuration est translatée vers les  $x$  positifs sur une distance  $d'' = \alpha D$ .

## Partie C

### Partie II - Machine à eau pétillante

Une machine à eau pétillante permet aux consommateurs de transformer facilement l'eau du robinet en eau pétillante en quelques secondes. Elle permet également de transformer une boisson sucrée quelconque en soda.

Ces machines offrent une alternative économique et écologique à la consommation de boissons gazeuses en bouteilles plastiques à usage unique.

L'eau pétillante est obtenue par dissolution de dioxyde de carbone sous haute pression dans l'eau initialement plate (sans gaz). Le dioxyde de carbone est stocké dans une bonbonne métallique sous haute pression. Les données relatives à la partie II sont indiquées ci-après.

Données - Partie II			
Numéros atomiques et masses molaires atomiques			
Élément	H	C	O
Numéro atomique	1	6	8
Masse molaire (g·mol <sup>-1</sup> )	1,0	12	16
<b>Électronégativité dans l'échelle de Pauling</b>			
L'électronégativité de l'hydrogène vaut 2,2 et celle de l'oxygène vaut 3,4.			
<b>Enthalpies standard de formation à 298 K</b>			
$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(g)}) = -393,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
$\Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(aq)}) = -413,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$			
<b>Relation de Van't Hoff :</b> $\frac{d \ln(K^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$			
<b>Masse volumique du thé liquide :</b> $\rho = 1,0 \text{ kg}\cdot\text{L}^{-1}$			
<b>Masse d'un glaçon :</b> $m \approx 10 \text{ g}$			
<b>Capacité thermique massique du thé liquide et de l'eau liquide :</b> $c_{\text{liq}} \approx 4,0 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$			
<b>Capacité thermique massique de la glace :</b> $c_g \approx 2,0 \text{ kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{kg}^{-1}$			
<b>Enthalpie massique de fusion de la glace à 0 °C :</b> $L_{\text{fus}} = 3,3\cdot 10^2 \text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$			

## II.1 - Étude des molécules d'eau et de dioxyde de carbone

**Q19.** Donner les schémas de Lewis des molécules d'eau et du dioxyde de carbone.

La molécule d'eau est coudée alors que le dioxyde de carbone est une molécule linéaire.

**Q20.** Expliquer qualitativement cette différence.

**Q21.** Représenter, justifications à l'appui, le vecteur moment dipolaire de la molécule d'eau sur un schéma de celle-ci. Préciser le qualificatif donné en conséquence à cette molécule.

**Q22.** En expliquant la démarche suivie, déterminer quelle espèce, parmi l'eau ou le dioxyde de carbone, possède la température d'ébullition la plus élevée sous une pression de 1 bar.

## II.2 - Équilibre chimique de gazéification de l'eau

Lors de la gazéification de l'eau, le dioxyde de carbone gazeux, supposé parfait, se dissout suivant l'équation **(1)** :



**Q23.** Déterminer l'enthalpie standard de réaction de l'équilibre **(1)**. Préciser si la transformation est exothermique ou endothermique.

**Q24.** Indiquer l'influence d'une augmentation de température sur l'équilibre **(1)**. Justifier la réponse apportée.

On donne dans le **tableau 1** quelques valeurs de la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau :

Température (°C)	0	10	20	30	40	50
Solubilité du dioxyde de carbone (g·L <sup>-1</sup> )	3,35	2,32	1,69	1,26	0,97	0,76

**Tableau 1** - Solubilité du dioxyde de carbone dans l'eau à différentes températures sous 1 bar

- Q25.** La réponse à la question précédente est-elle en accord avec les valeurs expérimentales du **tableau 1** ? Justifier la réponse apportée.
- Q26.** Déterminer l'expression du quotient de réaction  $Q_r$  associé à l'équilibre précédent en fonction notamment de la pression partielle  $p_{\text{CO}_2}$  en dioxyde de carbone gazeux et de la concentration  $[\text{CO}_{2(\text{aq})}]$  en dioxyde de carbone dissous.
- Q27.** Préciser l'influence d'une augmentation isotherme de la pression en dioxyde de carbone gazeux sur le quotient de réaction. Dans quel sens le milieu réactionnel évoluera-t-il pour retourner vers l'équilibre ?
- Q28.** Donner l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux supposé parfait,  $\mu_{\text{CO}_2, \text{g}}$  à la température  $T$  et pour une pression partielle  $p_{\text{CO}_2}$  en  $\text{CO}_2$ .
- Q29.** Donner l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone dissous, soluté supposé infiniment dilué,  $\mu_{\text{CO}_2, \text{aq}}$ , à la température  $T$ , en fonction de la concentration en quantité de matière en  $\text{CO}_2$  dissous.
- Lorsqu'une espèce chimique est dans un état d'équilibre entre deux phases, son potentiel chimique est le même dans chacune des phases.
- Q30.** Montrer alors, lorsque l'équilibre **(1)** est établi à la température  $T$  et sous une pression totale  $P$  fixée, qu'il est possible d'écrire :
- $$[\text{CO}_{2(\text{aq})}] = k p_{\text{CO}_2}$$
- où  $k$  est une constante ne dépendant que de la température  $T$  dont vous donnerez l'expression littérale.
- Dans les conditions de l'expérience, la constante  $k$  a pour valeur :  $k = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1}$ .
- Q31.** Calculer la valeur de la concentration en quantité de matière en dioxyde de carbone dissous, à 298 K, en équilibre avec une phase gazeuse dont la pression partielle en  $\text{CO}_2$  est égale à 4,0 bar.
- Q32.** En déduire la masse de  $\text{CO}_2$  contenue dans 1,0 L d'eau.

19. À partir du bilan des électrons de valence des atomes composants les molécules, on obtient le nombre de doublets à placer

$$n_e(\text{H}_2\text{O}) = 2n_e(\text{H}) + n_e(\text{O}) = 2 \times 1 + 2 \times 2 = 6$$

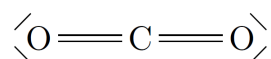
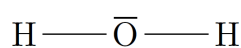
$$n_{\text{doublets}}(\text{H}_2\text{O}) = n_e(\text{H}_2\text{O})/2 = 3.$$

$$n_e(\text{CO}_2) = 2n_e(\text{O}) + n_e(\text{C}) = 2 \times 2 + 4 = 8$$

$$n_{\text{doublets}}(\text{CO}_2) = n_e(\text{CO}_2)/2 = 4.$$

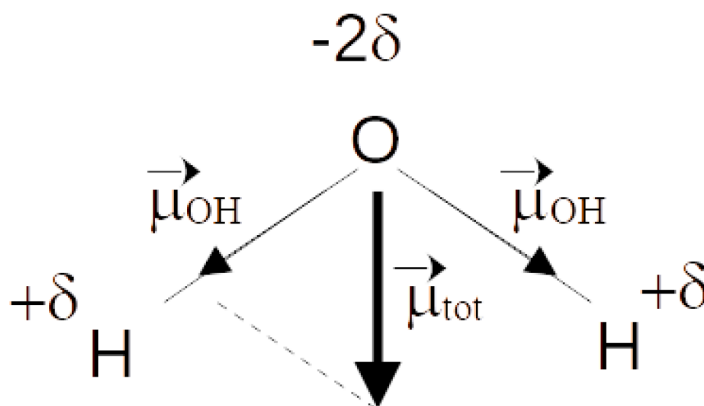
Afin de respecter la règle de l'octet pour O et C, et la règle du duet pour H, ces atomes doivent être respectivement entouré de 8 et 2 électrons. Les deux schémas ci-dessous respectent ces règles :

- l'atome d'oxygène de l'eau est entouré de deux doublets non-liants, soit 4 électrons, et il admet deux doublets liants, soit 4 autres électrons. Au total 8 électrons.
- les atomes d'oxygène du dioxyde de carbone sont entourés de doublets non-liants, soit 4 électrons, et ils admettent deux doublets liants, soit 4 autres électrons. Au total 8
- L'atome de carbone du dioxyde de carbone admet 4 doublets liants, il est donc entouré de 8 électrons.
- Les atomes d'hydrogène de l'eau admettent 1 doublet liant, ils sont donc entourés de 2 électrons.



20. Les doublets d'électrons se repoussent. Ils se répartissent autour de l'atome en s'éloignant au maximum les uns des autres. Pour la molécule d'eau, il y a 4 doublets à répartir autour de l'oxygène central. Ils vont se placer en formant un tétraèdre, la molécule est donc coudée. Par contre pour la molécule de dioxyde de carbone, il n'y a que deux doublets à répartir autour du C central. Ils vont se placer  $180^\circ$  l'un de l'autre, la molécule est linéaire.

21. L'oxygène étant plus électronégatif que l'hydrogène, la liaison O–H est polarisée. Son moment dipolaire est dirigée de O vers H. La molécule étant coudée, il en résulte un moment dipolaire total non nul pour la molécule d'eau. La molécule d'eau est dite polaire.



22. Plus les forces intermoléculaires sont grandes plus la température de changement de phase liquide-gaz sera élevée car il faudra rompre ces liaisons lors du passage à l'état gazeux. L'eau étant polaire va posséder des forces intermoléculaires plus énergétiques que le  $\text{CO}_2$  qui est apolaire, la température de vaporisation de l'eau sera donc plus élevée que celle du  $\text{CO}_2$  à pression égale.
23. On obtient l'enthalpie standard de réaction  $\Delta_r H^\circ$  à partir de la loi de Hess

$$\Delta_r H^\circ(T) = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{aq})}) - \Delta_f H^\circ(\text{CO}_{2(\text{g})})$$

**A.N.**  $\Delta_r H^\circ(298\text{ K}) = -413,8\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 393,5\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = -20,3\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Comme la variation d'enthalpie est négative, de la chaleur est perdue par le système : **la transformation est exothermique.**

24. D'après la loi de Van't Hoff

$$\frac{d \ln K^\circ}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}$$

si la réaction est exothermique  $\Delta_r H^\circ < 0$ , alors la réaction est défavorisée à haute température :  $K^\circ$  diminue avec la température.

25. On constate que la solubilité du dioxyde de carbone diminue avec la température, la concentration maximale de  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  diminue donc avec la température, on voit donc bien que la constante d'équilibre de la réaction allant du réactif  $\text{CO}_{2(\text{g})}$  au produit  $\text{CO}_{2(\text{aq})}$  diminue : c'est cohérent avec la réponse précédente.
26. D'après la définition du quotient de réaction

$$Q_r = \frac{a(\text{CO}_{2(\text{aq})})}{a(\text{CO}_{2(\text{g})})} = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]P^\circ}{c^\circ P_{\text{CO}_2}}.$$

À l'équilibre le quotient de réaction est égal à la constante d'équilibre

$$K^\circ = \frac{[\text{CO}_{2(\text{aq})}]_{\text{eq}} P^\circ}{c^\circ P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}.$$

27. Si la pression du dioxyde de carbone augmente alors le quotient de réaction  $Q_r$  diminue et devient inférieur à la constante d'équilibre  $K^\circ$ . Pour retourner vers l'équilibre le quotient de réaction doit augmenter, la réaction se fait donc dans le sens direct.
28. Le potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux est

$$\begin{aligned} \mu_{\text{CO}_{2,\text{g}}} &= \mu_{\text{CO}_{2,\text{g}}}^\circ + RT \ln a_{\text{CO}_{2,\text{g}}} \\ &= \mu_{\text{CO}_{2,\text{g}}}^\circ + RT \ln \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^\circ} \right). \end{aligned}$$

29. Le potentiel chimique du dioxyde de carbone dissout est

$$\begin{aligned}\mu_{\text{CO}_2, aq} &= \mu_{\text{CO}_2, aq}^{\circ} + RT \ln a_{\text{CO}_2, aq} \\ &= \mu_{\text{CO}_2, aq}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{[\text{CO}_2]}{c^{\circ}} \right).\end{aligned}$$

30. L'équilibre (1) est atteint lorsque les potentiels chimiques du dioxyde de carbone gazeux et dissout s'égalise, ainsi

$$\begin{aligned}\mu_{\text{CO}_2, g} &= \mu_{\text{CO}_2, aq} \\ \mu_{\text{CO}_2, g}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^{\circ}} \right) &= \mu_{\text{CO}_2, aq}^{\circ} + RT \ln \left( \frac{[\text{CO}_2]}{c^{\circ}} \right) \\ \ln \left( \frac{[\text{CO}_2]}{c^{\circ}} \right) &= \frac{\mu_{\text{CO}_2, g}^{\circ} - \mu_{\text{CO}_2, aq}^{\circ}}{RT} + \ln \left( \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^{\circ}} \right) \\ \frac{[\text{CO}_2]}{c^{\circ}} &= \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^{\circ}} e^{\frac{\mu_{\text{CO}_2, g}^{\circ} - \mu_{\text{CO}_2, aq}^{\circ}}{RT}} \\ [\text{CO}_2] &= P_{\text{CO}_2} \frac{c^{\circ}}{P^{\circ}} e^{\frac{\mu_{\text{CO}_2, g}^{\circ} - \mu_{\text{CO}_2, aq}^{\circ}}{RT}}.\end{aligned}$$

On identifie le coefficient  $k$

$$k = \frac{c^{\circ}}{P^{\circ}} e^{\frac{\mu_{\text{CO}_2, g}^{\circ} - \mu_{\text{CO}_2, aq}^{\circ}}{RT}}.$$

31. À partir de l'expression précédente on peut calculer  $[\text{CO}_2]$

$$[\text{CO}_2] = k P_{\text{CO}_2}$$

**A.N.**  $[\text{CO}_2] = 0,025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{bar}^{-1} \times 4 \text{ bar} = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}.$

32. On peut déduire la masse de dioxyde de carbone contenue dans l'eau

$$m = [\text{CO}_2] M(\text{CO}_2) V$$

**A.N.**  $m = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 1 \text{ L} = 4,4 \text{ g}.$