



Consignes générales :

- L'ordre est indifférent, mais on séparera clairement les exercices ;
- il est conseillé de tous les aborder (difficulté progressive dans un exercice).
- Toute question, même qualitative, appelle une réponse argumentée.
- La qualité de la rédaction (*français et écriture mathématique*) sera notée.
- La qualité de la présentation également : soin, aération, résultats encadrés.
- Une application numérique sans unité explicite et appropriée ne sera pas prise en compte.
- Pour le nombre de chiffres significatifs à conserver pour le résultat final, on s'aligne sur la donnée la moins précise, avec au moins 2 chiffres significatifs (sauf indication contraire).

1- REGRESSION LINEAIRE

La concentration d'une espèce chimique notée A diminue au cours du temps, et la théorie postule une loi de la forme $\frac{1}{[A](t)} = \alpha + k t$ (α et k sont des constantes positives).

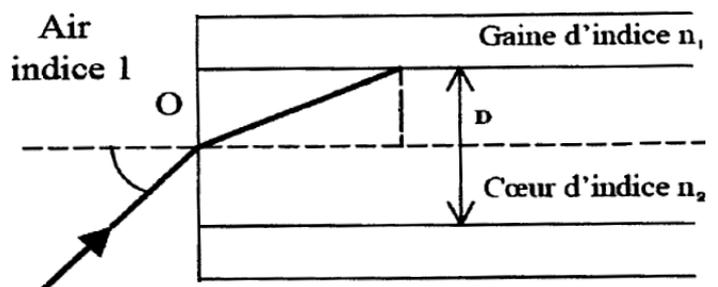
- 1) Quelles sont les unités usuelles respectives de α et k ? Que représente concrètement $1/\alpha$?
- 2) Comment faut-il définir deux variables X et Y , à partir de $[A](t)$ et t , de sorte que la relation précédente s'écrive $Y = a X + b$?
- 3) Utiliser cette méthode pour valider graphiquement la loi supposée, à partir des valeurs suivantes. Déterminer les valeurs de α et k .

t (s)	0	40	80	100	160	200	300	400
$[A]$ (mol/L)	1,017	0,600	0,417	0,350	0,258	0,225	0,167	0,125
X								
Y								

- 4) Quelle est la durée théorique de disparition de A ? À quelle date la concentration initiale est-elle divisée par 1000 ? Donner le résultat dans une unité "parlante".

2- FIBRE OPTIQUE

1. Expliquer ce qu'est l'*angle d'incidence limite* pour un dioptre plan séparant deux milieux.
2. L'*angle d'acceptance* d'une fibre optique est la valeur limite de l'angle d'incidence d'entrée pour laquelle il y a ou non propagation d'un rayon ; est-ce un angle minimal ou maximal ? (à justifier !)
3. Cet angle étant θ_0 , exprimer l'*ouverture numérique* $O.N. \stackrel{\text{def}}{=} \sin \theta_0$ d'une fibre à saut d'indice, en fonction de n_1 et n_2 .
A.N. pour $n_1 = 1,470$ et $n_2 = 1,500$.
4. Pour détruire des calculs rénaux, on envoie dans la fibre des impulsions lasers de durée 10 ns, dont l'énergie de 40 mJ est uniformément répartie dans cette durée.



Le cœur des fibres utilisées est en silice, qui peut se rompre si la puissance surfacique de l'impulsion dépasse une valeur de 4 GW/cm^2 ; en appliquant un coefficient de sécurité de 4 sur ce seuil de puissance, calculer le diamètre minimal à donner au cœur des fibres pour cet usage.

3- QUELQUES CALCULS RELATIFS AUX LOIS DE SNELL-DESCARTES

- 1) Pour un dioptre, on appelle « angle de Brewster » l'angle d'incidence pour lequel le rayon réfracté et le rayon réfléchi sont à angle droit. Exprimer cet angle en fonction des indices des deux milieux.
A.N. : le dioptre considéré séparant l'air et un verre optique, calculer cet angle (en degrés) pour un verre de type BK7 d'indice $n = 1,517$ et pour un verre BaF4 d'indice $n' = 1,606$.
- 2) En dérivant la loi des sinus entre l'air et un milieu d'indice n , faire apparaître la dérivée de l'angle de réfraction r par rapport à l'angle d'incidence i pris comme variable. Pour un verre ordinaire, comparer les valeurs de cette dérivée pour $i = 10^\circ$ et pour $i = 80^\circ$; commenter.
- 3) Un rayon traversant un prisme d'angle au sommet A est dévié de $D = i + i' - A$, où i et i' sont respectivement l'angle d'incidence et l'angle d'émergence. En faisant varier i , on observe un minimum de déviation D_m pour lequel $i = i'$. Représenter la situation, exprimer les différents angles utiles et exprimer l'indice de réfraction n du verre constituant le prisme en fonction des angles A et D_m .

4- DISSOLUTION DU CHLORURE D'ARGENT

rappel : « ammoniac » désigne la molécule (état gazeux dans les conditions ambiantes) et « ammoniacale » désigne la solution aqueuse obtenue par dissolution de ce gaz dans l'eau.

- 1) Écrire l'équation de la réaction (1) de dissolution dans l'eau du chlorure d'argent $\text{AgCl}_{(s)}$ en Ag^+ et Cl^- ; en déduire l'expression du quotient de réaction $Q_{r,1}$.
- 2) Sachant que la constante de cette réaction est $K_1 = 2,3 \cdot 10^{-10}$ à la température de travail, calculer la composition de la solution obtenue en introduisant 100 μmol de chlorure d'argent dans 500 mL d'eau. Quelle est la valeur du taux de dissolution du chlorure d'argent ?
- 3) En présence d'ammoniac, l'ion argent forme l'ion complexe $(\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+$ par l'équilibre (2) :
 $\text{Ag}^+_{(aq)} + 2 \text{NH}_{3(aq)} = (\text{Ag}(\text{NH}_3)_2)^+_{(aq)}$, dont la constante d'équilibre est $K_2 = 2,6 \cdot 10^7$. En combinant les réactions (1) et (2), écrire l'équation (3) de la dissolution de AgCl dans de l'ammoniacale et exprimer son quotient réactionnel ; en déduire sa constante d'équilibre K_3 en fonction de K_1 et de K_2 .
- 4) Calculer l'avancement de cette réaction si on introduit 500 μmol de chlorure d'argent et 500 mmol d'ammoniac dans 500 mL d'eau (simplifier le calcul en tenant compte de la valeur maximale possible).

5- ÉQUILIBRE ENTRE GAZ

Considérons la réaction en phase gazeuse qui forme du dioxyde de carbone et du dihydrogène à partir de monoxyde de carbone et de vapeur d'eau. On donne la constante $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

- 1) À volume constant : dans une enceinte vide de volume V , maintenue à température T , on introduit une mole de chacun des trois gaz CO , CO_2 et H_2O . On obtient alors à l'équilibre x mole de H_2 .
Exprimer chaque pression partielle à l'équilibre en fonction de x , T , V .
Calculer la valeur de la constante d'équilibre à la température de travail $T = 1\,700^\circ\text{C}$ si $x = 0,140$ mol.
- 2) À pression constante : dans une enceinte maintenue à une pression constante P , à partir de 1 mol de CO et 1 mol de vapeur d'eau introduits seuls, déterminer la composition du système à l'équilibre à la température précédente.
- 3) Avec un excès d'eau : on reprend les conditions de la question précédente, mais avec N moles de vapeur d'eau ; calculer la valeur de N permettant de faire réagir 99% du monoxyde de carbone.

— = FIN = —

1- REGRESSION LINEAIRE

La concentration d'une espèce chimique notée A diminue au cours du temps selon : $\frac{1}{[A](t)} = \alpha + k t$.

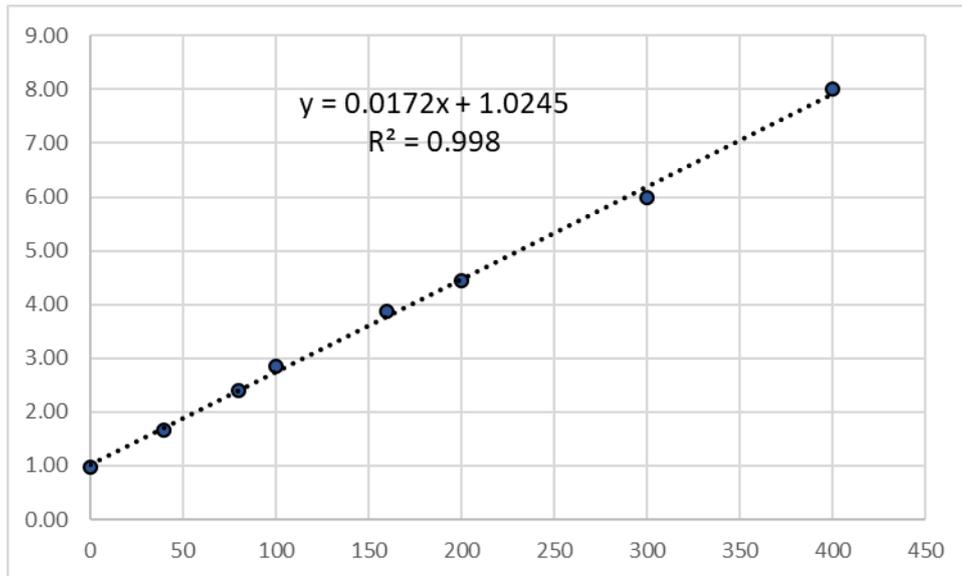
1) La constante α doit donc être homogène à l'inverse d'une concentration, **en L/mol**.

Il en est de même du produit kt , donc k est **en L·mol⁻¹·s⁻¹**.

On voit que $1/\alpha$ représente la concentration en A à la date initiale $t = 0$, donc $\frac{1}{[A](t)} = \frac{1}{[A]_0} + k t$.

2) Pour obtenir une relation affine $Y = a X + b$, il suffit de définir $X = t$ et $Y = \frac{1}{[A](t)}$.

3) Le tracé de Y en fonction de X donne une droite de pente k et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{[A]_0}$.



On a donc $k \approx 17,2 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ et $[A]_0 \approx 0,98 \approx 1 \text{ mol/L}$.

4) Par la loi théorique, la durée de disparition de A (soit $[A](t) \rightarrow 0$) est infinie.

Si on prend comme critère pratique $[A](t) = [A]_0/1000$, on calcule $t_{1/1000} \approx 16 \text{ h } 08 \text{ min}$.

4- DISSOLUTION DU CHLORURE D'ARGENT

1) $\text{AgCl}_{(s)} \xrightleftharpoons{\text{eau}} \text{Ag}^+_{(aq)} + \text{Cl}^-_{(aq)}$
 $Q_{ri} = \frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{1(\text{solide})}$ avec [] en mol/L divisées par 1 mol/L.

2) On aura dans la solution $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$ par la stoechiométrie du sel dissout.
 Bilan de matière en moles:
 $\text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^-$

$t=0:$	n_0	0	0
Éq.	$n_0 - \xi$	ξ	ξ

$Q_{ri} = \left(\frac{\xi}{V}\right)^2$ avec $V = 500 \text{ mL} = \frac{1}{2} \text{ L}$
 $= K$ à l'équilibre

d'où $\xi_{\text{éq}} = \frac{1}{2} \sqrt{K} \approx 7,6 \cdot 10^{-6} \text{ mol}$ ($< n_0, \text{OK}$)

Les concentrations des ions sont donc $[\text{Ag}^+]_{\text{éq}} = [\text{Cl}^-]_{\text{éq}} = 1,52 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$

Le taux de dissolution est $\alpha = \frac{\xi}{n_0} \approx 7,6\%$.

3) $\begin{cases} \text{AgCl}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{Cl}^- & (K_1) \\ \text{Ag}^+ + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ & (K_2) \end{cases}$

$\Rightarrow \text{AgCl}_{(s)} + 2\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ + \text{Cl}^-$

$K_3 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+][\text{Cl}^-]}{[\text{NH}_3]^2} \times \frac{[\text{Ag}^+]}{[\text{Ag}^+]}$ à l'éq.

soit $K_3 = K_1 \cdot K_2 \approx 6,0 \cdot 10^{-3}$

4) $\begin{cases} n_0(\text{AgCl}) = 500 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \\ n_0(\text{NH}_3) = 500 \cdot 10^{-3} \text{ mol en excès} \end{cases}$

$\Rightarrow \xi_{\text{max}} = 500 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \Rightarrow n(\text{NH}_3) \approx \text{cte}$

$K_3 = \frac{\xi^{1/2} \times \xi^{1/2}}{\left(\frac{500 \cdot 10^{-3}}{1/2}\right)^2} \quad (V = \frac{1}{2} \text{ L})$

$\Leftrightarrow \xi = \frac{\sqrt{K_3}}{2} \approx 39 \text{ mmol} > n_0!$

(c'est impossible, donc l'hypothèse d'équilibre était fautive: tout AgCl est dissout, et l'état final n'est pas un équilibre chimique! $\xi = \xi_{\text{max}} = 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$)

5- ÉQUILIBRE ENTRE GAZ

1) à V constant $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$

en mol	éi	1	1	0	1
	Éq.	$1-x$	$1-x$	x	$1+x$

\Rightarrow pour chaque gaz $i: P_i = \frac{n_i RT}{V}$

$K = Q_{r, \text{éq}} = \frac{(P_{\text{H}_2}/P^0)(P_{\text{CO}_2}/P^0)}{(P_{\text{H}_2\text{O}}/P^0)(P_{\text{CO}}/P^0)}$

soit $K = \frac{x \cdot (1+x)}{(1-x)^2} \approx 0,216$

2) T étant la m, K garde la m valeur.

$\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$

éi	1	1	0	0
Éq.	$1-x$	$1-x$	x	x

$\Rightarrow P_{\text{tot}} = P = \text{cte}$
 $n_{\text{gaz}} = 2 \text{ mol}$
 $P_{\text{gaz}} = \text{cte}$

Par loi de Dalton:
 $P_{\text{H}_2} = P_{\text{CO}_2} = \frac{x}{2} P$ et $P_{\text{H}_2\text{O}} = P_{\text{CO}} = \frac{1-x}{2} P$

d'où $K = \frac{x^2}{(1-x)^2}$ avec $0 < x < 1$,
 donc $\sqrt{K} = \frac{x}{1-x} \Leftrightarrow x = \frac{\sqrt{K}}{1+\sqrt{K}} \approx 0,39 \text{ mol}$

3) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$ A l'équilibre:

éi	N	1	0	0	$Q_r = K$
Éq.	$N-x$	$1-x$	x	x	$n_{\text{gaz}} = N+1$

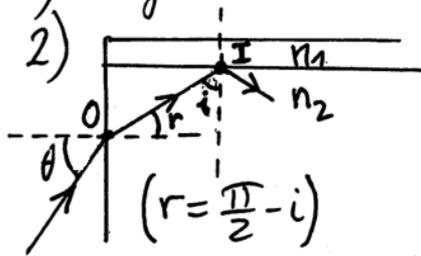
on veut: $\begin{matrix} 10^{-2} \\ 99 \cdot 10^{-2} \end{matrix} \Rightarrow n_{\text{gaz}} = \text{cte}$
 (à la limite)

$K = \frac{(x_{\text{H}_2} \cdot P)(x_{\text{CO}_2} \cdot P)}{(x_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P)(x_{\text{CO}} \cdot P)} = \frac{n_{\text{H}_2} n_{\text{CO}_2}}{n_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{CO}}}$

$K = \frac{(99 \cdot 10^{-2})^2}{10^{-2}(N-99 \cdot 10^{-2})} \Leftrightarrow N \approx 455 \text{ mol}$
 très grand excès!

2- FIBRE OPTIQUE

1) angle limite ...



réflexion totale

en I $\Rightarrow i > i_L$

$$\Rightarrow r < \frac{\pi}{2} - i_L$$

$$\Rightarrow \theta < \theta_0$$

car r est fon \nearrow de θ .

$$3) \sin i_L \cdot n_2 = \sin \frac{\pi}{2} \cdot n_1 \text{ et } \sin \theta_0 = n_2 \sin \left(\frac{\pi}{2} - i_L \right)$$

$$\Rightarrow \sin \theta_0 = n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \right)^2}$$

(angles entre 0 et $\frac{\pi}{2}$)

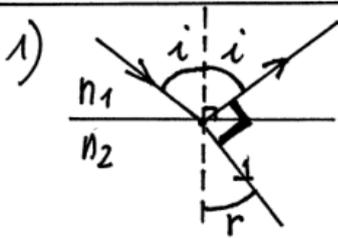
$$\underline{O.N. = \sqrt{n_2^2 - n_1^2} \simeq 0,2985 \simeq 0,30}$$

4) $P_s = \frac{4MW}{\pi D^2/4}$ et facteur de sécurité $\times 4$ sur $P_{s,max}$

$$P_{s,max} = 4 \text{ GW/cm}^2 \Rightarrow \frac{4 \cdot 10^6}{\pi D^2/4} \leq \frac{4 \cdot 10^9 \cdot 10^4}{4} \text{ (SI)}$$

$$\Leftrightarrow D^2 \geq \frac{16 \cdot 10^{-7}}{\pi} \Leftrightarrow \underline{D \geq 0,71 \text{ mm}}$$

3- LOIS DE SNELL-DESCARTES



1) L'angle entre le rayon réfléchi et le réfracté est $\pi - i - r$, on doit donc avoir $i + r = \frac{\pi}{2}$

Par loi des sinus: $n_1 \sin i = n_2 \sin r$

Il vient donc: $n_1 \sin i = n_2 \sin(\frac{\pi}{2} - i) = n_2 \cos i$

AN ($n_1=1, n_2=n'$) $\Rightarrow i_B \approx 58^\circ 05'$
 ($n_1=1, n_2=n$) $\Rightarrow i_B \approx 56^\circ 36'$

soit $\tan i = n_2/n_1$.

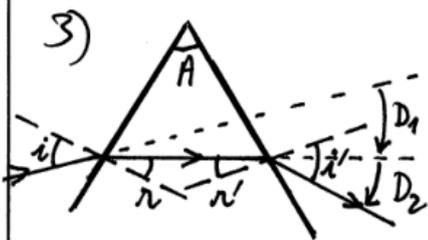
2) $\sin i = n \sin r \Rightarrow \cos i = n \cos r \times \frac{dr}{di}$ par dérivation composée.

On calcule $r = \arcsin(\frac{\sin i}{n})$

puis $\frac{dr}{di} = \frac{\cos i}{n \cos r}$

$\left\{ \begin{array}{l} i = 10^\circ \Rightarrow (r \approx 6,65^\circ \text{ et}) \frac{dr}{di} \approx 0,66 \\ i = 80^\circ \Rightarrow (r \approx 41^\circ \text{ et}) \frac{dr}{di} \approx 0,15 \end{array} \right.$

CC r varie plus rapidement pour une faible valeur de i si i varie.



$\bullet A + (\frac{\pi}{2} - r) + (\frac{\pi}{2} - r') = \pi$ donc $A = r + r'$ (1)

$\bullet D = D_1 + D_2 = (i - r) + (i' - r') = i + i' - A$ (2)

\bullet réfraction à l'entrée: $\sin i = n \sin r$ (3)

\bullet " à la sortie $\sin i' = n \sin r'$ (4)

Au minimum de déviation, on a $i = i'$ donc $r = r' = \frac{A}{2}$ et $D_m = 2i + A$

En reportant dans (3) ou (4):

$n = \frac{\sin \frac{A + D_m}{2}}{\sin \frac{A}{2}}$