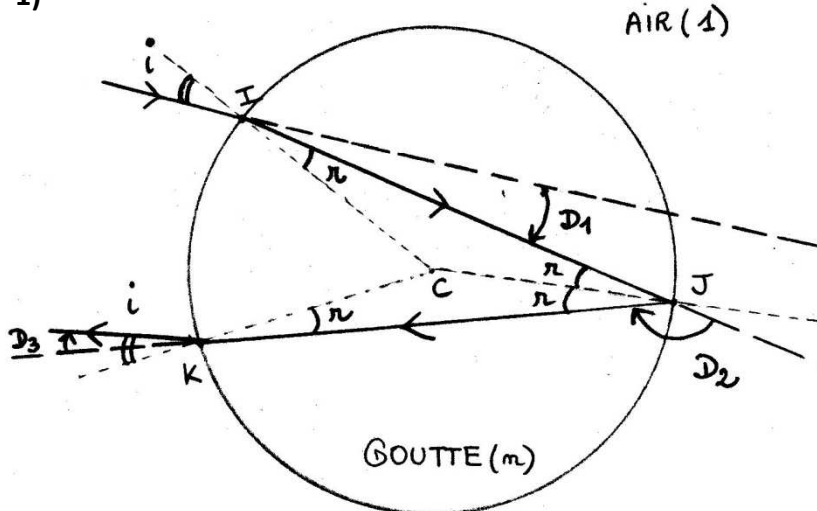


PHYSIQUE : Optique

EXERCICE 1 : Arc-en-ciel

1)



• Première réfraction en I : $\sin i = n \sin r$

Comme $n_{\text{goutte}} > n_{\text{air}}$ mais alors $i > r$ et le rayon se rapproche de la normale (passant par le centre de la goutte)

• Première réflexion en J :

les angles \hat{IJC} et $\hat{CJ\bar{K}}$ sont égaux d'après la loi de Descartes.

Or le triangle $I\bar{C}J$ est isocèle ($IC = JC$) donc $\hat{C\bar{I}J} = \hat{I\bar{J}C} = r$

• Deuxième réfraction en K :

le triangle $K\bar{C}J$ est isocèle ($KC = CJ$)

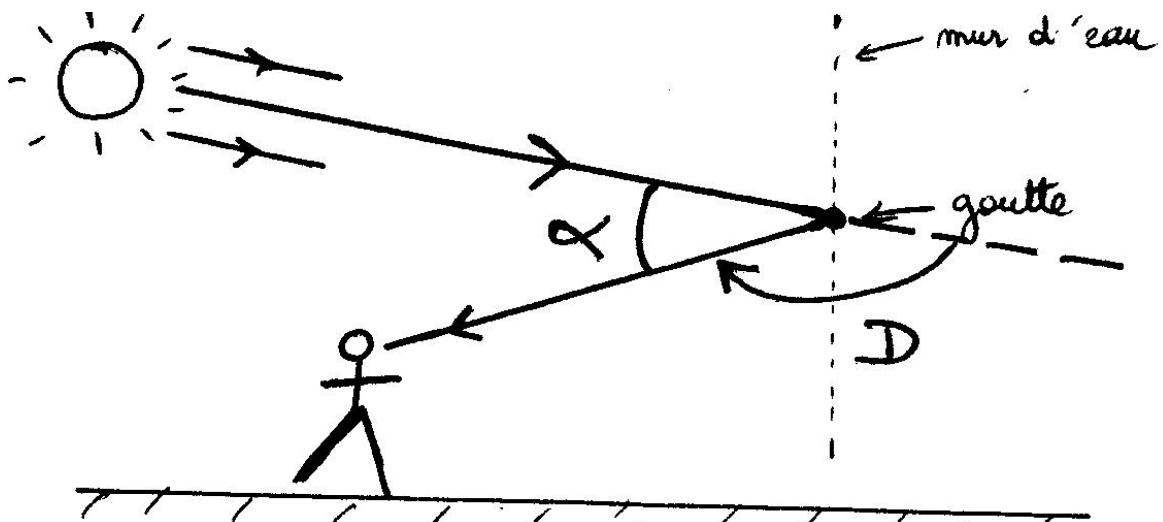
de la réfraction $n \sin r = \sin i$

donc $\hat{C\bar{J}K} = \hat{J\bar{K}C} = r$. D'après la loi de Descartes de la réfraction par identification à la première réfraction.

2) $D = D_1 + D_2 + D_3$ avec D_i déviations successives aux 2 réfractions et à la réflexion (voir dessin ci-dessus).

$$\left. \begin{matrix} D_1 = i - r \\ D_2 = \pi - 2r \\ D_3 = i - r \end{matrix} \right\} \Rightarrow \boxed{D = \pi + 2i - 4r}$$

3) Pour voir un arc-en-ciel, il faut se placer dos au soleil et regarder dans une direction faisant l'angle $\alpha = \pi - D$ avec la direction des rayons du soleil (voir annexe 1).



4) L'irisatoin de l'arc-en-ciel est due au fait que l'eau est un milieu dispersif : n dépend de la longueur d'onde λ selon la loi de Cauchy $n = a + \frac{b}{\lambda^2}$ (a, b constantes positives).

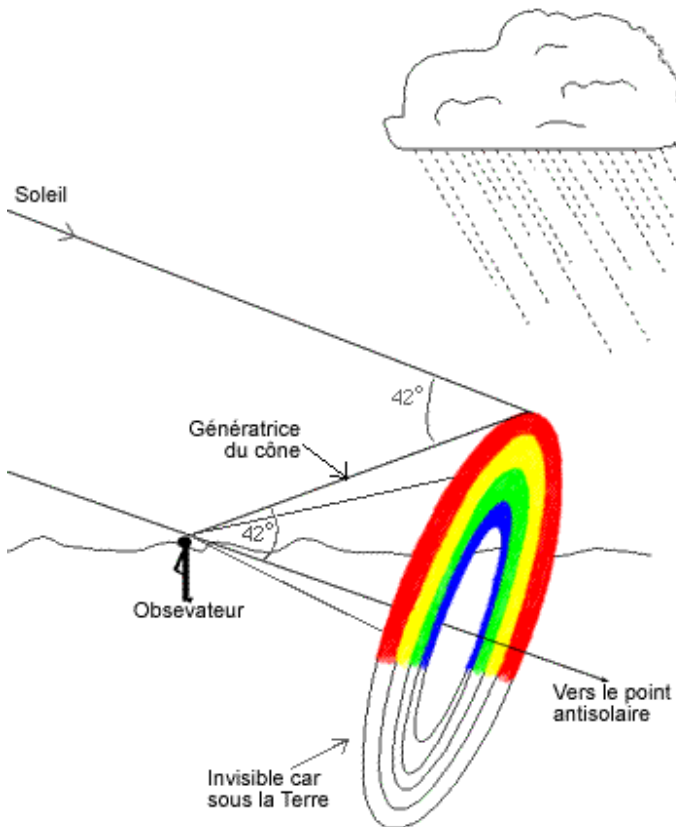
Ainsi si $\lambda \downarrow$ alors $n \uparrow \Rightarrow \alpha \downarrow$ ($n \sin r = \sin i$ _{i fixe}) $\Rightarrow \underline{\underline{D \uparrow}}$ ($D = \pi + 2i - 4\alpha$ _{i fixe})

La lumière visible est comprise entre 400 et 800 nm (violet) (rouge), la déviation sera plus importante pour le violet que pour le rouge.

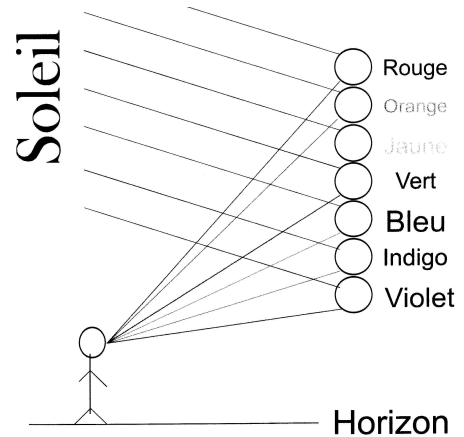
Cependant on observe le violet à l'intérieur de l'arc et le rouge à l'extérieur. En effet ce ne sont pas les rayons issus d'une même goutte qui arrivent dans l'œil. Les rayons rouges (- déviés) proviennent des gouttes de plus haute altitude car dans ce cas les rayons violets (+ déviés) "parent au dessus de l'œil", et ce sont les rayons violets des gouttes de plus basse altitude qui entrent dans l'œil (cf annexe 2).

5) L'arc-en-ciel secondaire résulte d'une deuxième réflexion dans la goutte (cf annexe 3). Il se situe au dessus de l'arc-en-ciel primaire (1 réflexion) et ses couleurs sont inversées (due à la nouvelle réflexion). Il est beaucoup moins lumineux que l'arc-en-ciel primaire et donc plus difficile à apercevoir.

ANNEXE 1

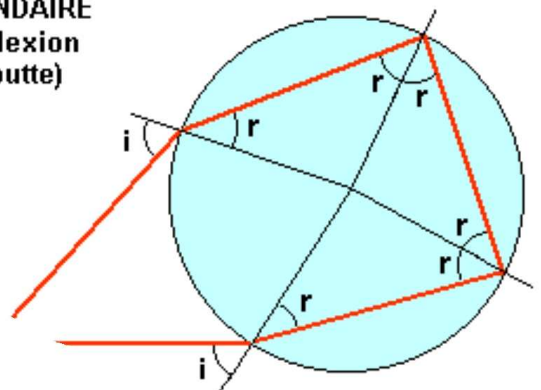


ANNEXE 2



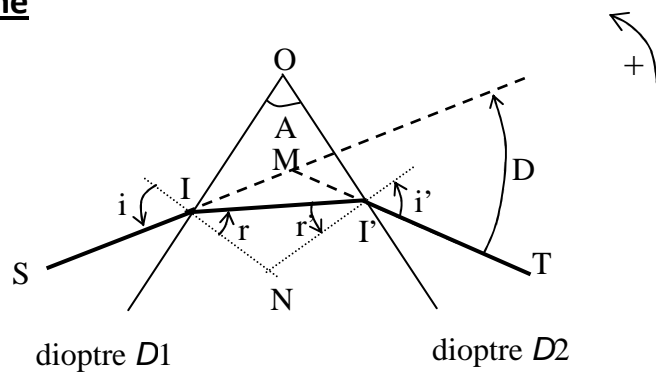
ANNEXE 3

ARC SECONDAIRE (double réflexion dans la goutte)



EXERCICE 2 : Etude du prisme

1. Relations du prisme



a) Le plan de la figure 2, noté Π , est le plan orthogonal à l'arête du prisme (plan de section principale) et contenant le rayon incident SI. Ce plan contient également la normale au dioptre D_1 en I (perpendiculaire à l'arête du prisme). Π est donc par définition le plan d'incidence pour le dioptre D_1 . D'après la **première loi de Descartes**, le rayon réfracté $I'I'$ appartient à ce plan.

De même pour le dioptre D_2 , le plan d'incidence Π_2 défini par le rayon incident $I'I'$ et la normale à D_2 en I' (perpendiculaire à l'arête du prisme) est confondu avec Π_1 . D'après la première loi de Descartes, le rayon réfracté $I'T$ appartient à ce plan.

Conclusion : le cheminement du rayon lumineux S-I-I'-T s'effectue donc dans le plan Π , plan de section principale contenant le rayon incident SI.

b) Lois de Descartes de la réfraction :

- en I : $n_o \cdot \sin(i) = n \cdot \sin(r)$ avec $n_o = 1$ soit $\boxed{\sin(i) = n \cdot \sin(r)}$ (1)

- en I' : $n \cdot \sin(r') = n_o \cdot \sin(i')$ avec $n_o = 1$ soit $\boxed{\sin(i') = n \cdot \sin(r')}$ (2)

Remarque : l'orientation des angles est telle qu'ils soient tous positifs : i, r, r' , et i' appartiennent à l'intervalle $[0, \pi/2]$.

c) Dans le triangle IOI' : $A + \frac{\pi}{2} - r + \frac{\pi}{2} - r' = \pi$ soit $\boxed{r + r' = A}$ (3)

d) $D = \pi - \widehat{MI'I'} = \pi - (\pi - (i - r) - (i' - r')) = i + i' - (r + r')$ soit $\boxed{D = i + i' - A}$ (4)

Remarque : $D = (\widehat{I'T, SI}) = (\widehat{I'T, NI'}) + (\widehat{NI', II'}) + (\widehat{II', IN}) + (\widehat{IN, SI}) = i' - r' - r + i = i + i' - r - r' = i + i' - A$

2. Condition d'émergence

a) Existence du rayon réfracté I'T : d'après (2) I'T existe si $\sin(r') \leq \frac{1}{n}$ soit $r' \leq r'_{\max}$ avec $\sin(r'_{\max}) = \frac{1}{n}$. D'après

l'énoncé $r'_{\max} = \theta$.

D'après (3) $r + r' = A$ d'où $r' \leq \theta \Rightarrow r \geq A - \theta$ (5)

D'après (1) et (5) et sachant que $i \in [0, \pi/2]$ $r \in [0, \pi/2]$ il vient $\sin(i) \geq n \cdot \sin(A - \theta)$ soit

$n \cdot \sin(A - \theta) \leq \sin(i) \leq 1$ et donc $\boxed{i_0 \leq i \leq \frac{\pi}{2}}$ avec $\sin(i_0) = n \cdot \sin(A - \theta)$ tel que $\sin(\theta) = \frac{1}{n}$.

b) Existence du rayon réfracté II' : D'après (1), quel que soit i compris entre 0 et $\frac{\pi}{2}$, n étant supérieur à 1, le

rayon réfracté I-I' existe et r est compris entre 0 et θ (**angle de réfraction limite**) avec $\sin(\theta) = \frac{1}{n}$.

Ainsi $r \leq \theta$ et d'après 2.a) $r' \leq \theta$. On en déduit d'après (3) $r + r' = A$ que $\boxed{A \leq 2\theta}$.

3. Variation de D avec i

a) L'allure de la courbe $D=f(i)$ donnée en figure 3, montre que deux valeurs i_1 et i_2 de l'angle d'incidence i conduisent à une même valeur de la déviation D (voir figure 3 ci-dessous).

Soit le rayon S-I-I'-T : l'angle d'incidence est $i=i_1$, l'angle d'émergence $i' = i_2$ et la déviation $D_1 = i_1 + i_2 - A$.

D'après le principe du retour inverse de la lumière, si le rayon incident est T-I', angle d'incidence $i=i_2$, le rayon émergent sera I-S, angle d'émergence $i' = i_1$ et la déviation $D_2 = i_2 + i_1 - A = D_1$.

Ce résultat est obtenu également en remarquant que les relations du prisme restent valables en changeant i en i' et r en r' .

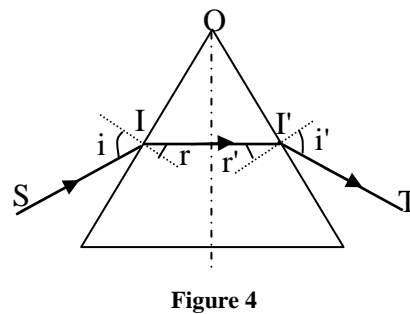
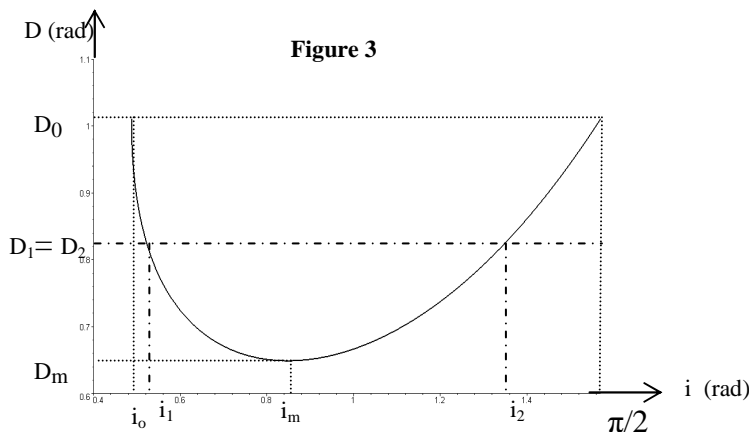
b) La fonction $D(i)$ n'est donc pas monotone sur l'intervalle $[i_0, \pi/2]$ et en conséquence admet un extrémum D_m , obtenu lorsque $i_2 = i_1 = i_m$ (voir figure 3 ci-dessous) soit d'après le principe de retour inverse de la lumière lorsque $i = i' = i_m$.

c) Pour $i = i' = i_m$ $r = r' = r_m = A/2$ avec $\sin i_m = n \cdot \sin r_m = n \cdot \sin(A/2)$.

d) Pour $i = i_m, r = r' = A/2$, le rayon II' dans le prisme est perpendiculaire au plan bissecteur. En effet, le triangle OII' est alors isocèle. Le rayon émergent I'T est le symétrique du rayon incident SI par rapport à ce plan (voir figure 4 ci-dessous).

e) Pour $i = i_m : D=D_m=2 \cdot i_m - A$ soit $i_m = \frac{D_m + A}{2}$ et $r=r_m=A/2$.

D'après (1) $\sin(i_m) = n \cdot \sin(r_m)$ soit $n = \frac{\sin(i_m)}{\sin(r_m)} = \frac{\sin\left(\frac{D_m + A}{2}\right)}{\sin\left(\frac{A}{2}\right)}$



4. Variation de D avec la longueur d'onde

a) Les angles sont compris entre 0 et $\pi/2$ de sorte que $\sin(x)$ est une fonction croissante de x.

En reprenant les relations du prisme à i et A constants.

$$\sin i = n \cdot \sin r \quad (1) \quad r + r' = A \quad (3) \quad \sin i' = n \cdot \sin r' \quad (2) \quad D = i + i' - A \quad (4)$$

(1) si pour $\sin(i)$ constant n augmente alors $\sin(r)$ donc r diminue.

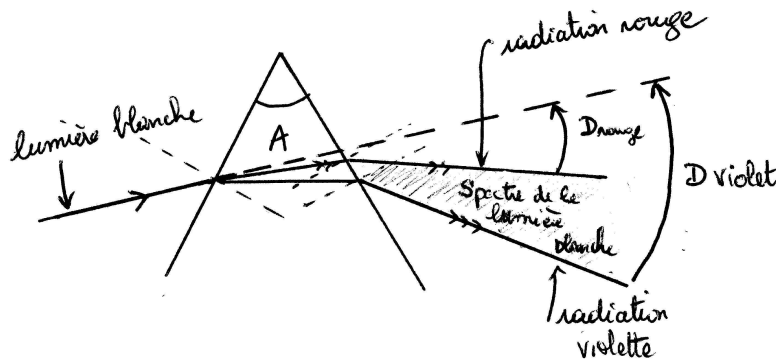
(3) si r diminue alors $r' = A - r$ augmente et $\sin(r')$ augmente avec n : d'après (2) $\sin(i')$ donc i' augmente.

(4) i' augmentant lorsque n augmente D augmente avec n.

En conclusion la déviation D est une fonction croissante de n.

b) D'après la relation de Cauchy $n = \alpha + \frac{\beta}{\lambda_0^2}$ (α et β constantes positives), l'indice du prisme est une fonction décroissante de la longueur d'onde.

D'après la question précédente, la déviation D est une fonction croissante de n donc D diminue lorsque la longueur d'onde augmente. Si le prisme est éclairé en lumière blanche, $\lambda_{\text{violet}} < \lambda_{\text{rouge}}$ d'où $D_{\text{violet}} > D_{\text{rouge}}$ et la radiation violette sera plus déviée que la radiation rouge. Il apparaîtra à la sortie du prisme un spectre de la lumière blanche : **le prisme disperse la lumière.**



CHIMIE : Equilibres acido-basiques

EXERCICE 1 : Acide Sulhydrique

1] $\begin{cases} pK_{A1} = 7 & \text{H}_2\text{S}/\text{HS}^- \\ pK_{A2} = 13 & \text{HS}^-/\text{S}^{2-} \end{cases} \rightarrow$ la première acidité est la plus forte donc son pK_A est le plus faible

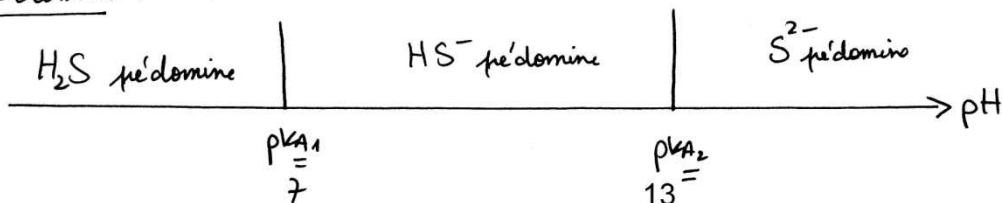
• HS^- est à la fois l'acide et la base de deux couples acido-basiques : c'est une espèce amphotère (ou ampholyte).

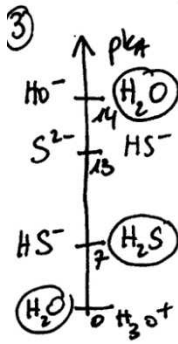
2]. De façon générale pour un couple acido-basique donné AH/A^- : $\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$

On dit, par exemple, que A^- prédomine si $[\text{A}^-] > [\text{AH}]$ soit $\text{pH} > \text{pK}_A$.

Ainsi en appliquant cette méthode au diacide H_2S il vient le diagramme de prédominance

ci-dessus :





a) La réaction prépondérante - entre l'acide le plus fort et la base la plus forte - est : $H_2S + H_2O = HS^- + H_3O^+$

Etat Initial	C_1	/	0	0
Etat Final	$C_1 - \xi_{\text{r}}$	/	ξ_{r}	ξ_{r}

↑
excès (solvant)

$K = K_{A1} = 10^{-pK_{A1}} = 10^{-7}$
 $K \ll 10^{-3}$: la réaction est nulle et l'avancement est considéré comme négligeable devant C_1 :
 $\xi_{\text{r}} \ll C_1$ soit $C_1 - \xi_{\text{r}} \approx C_1$

b) Par conséquent $K = K_{A1} = \frac{\xi_{\text{r}}^2}{C_1 - \xi_{\text{r}}} \approx \frac{\xi_{\text{r}}^2}{C_1}$ soit $\xi_{\text{r}} = \sqrt{K_{A1} C_1}$

On $[H_3O^+]_{\text{f}} = \xi_{\text{r}}$ d'où $[H_3O^+]_{\text{f}} = \sqrt{K_{A1} C_1}$

La réaction précédente est limitée (non quantitative) donc l'état final correspond à un état d'équilibre.

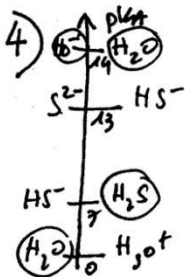
Ainsi $\text{pH} = -\log [H_3O^+]_{\text{f}} = -\log \sqrt{K_{A1} C_1} = -\frac{1}{2} (\log K_{A1} + \log(C_1))$

Soit $\boxed{\text{pH} = \frac{1}{2} (pK_{A1} - \log(C_1))}$

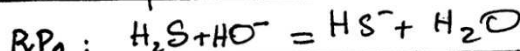
. A.N : $C_1 = \frac{0,10 \text{ mol}}{2,0 \text{ L}} = 5,0 \times 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$\text{pH} = \frac{1}{2} (7 - (-4,3)) \Rightarrow \boxed{\text{pH} = 4,9}$ en accord avec la valeur mesurée

. Remarque : $\text{pH} < 6,5$ l'autoprotolyse de l'eau ($2H_2O = H_3O^+ + HO^-$ $K_e = 10^{-14}$) est négligeable.



a) La réaction prédominante est :



Etat initial	C_1	C_2	0	/
Etat final	$C_1 - \xi_{\text{r}}$	$C_2 - \xi_{\text{r}}$	ξ_{r}	/

$K = \frac{1}{K_{B1}} = \frac{K_{A1}}{K_e} = 10^{pK_e - pK_{A1}} = 10^7$

$K \gg 10^3$: la réaction est totale

et l'avancement final est maximal : $\xi_{\text{f}} = \xi_{\text{rmax}}$.

Recherche de ξ_{rmax} : $C_1 = 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

$C_2 = \frac{\frac{1,0 \text{ g}}{40 \text{ g.mol}^{-1}}}{2,0 \text{ L}} = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$

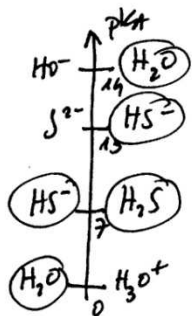
$\xi_{\text{rmax}} = C_2$: HO^- est le réactif limitant

b) • Dans l'état final de la RP1 :

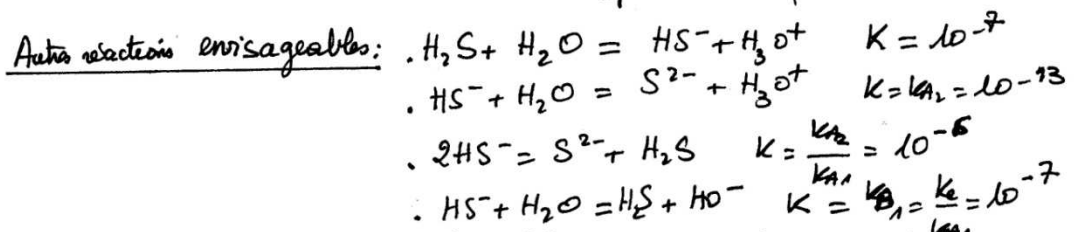
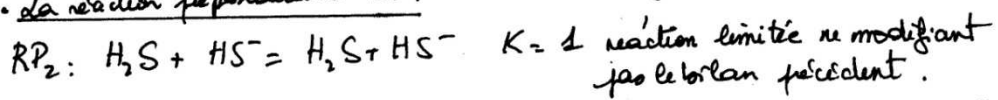
$$\left\{ \begin{array}{l} [H_2S]_g = 5,0 \times 10^{-2} - 1,3 \times 10^{-2} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ [HS^-]_g = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ [HO^-]_g \sim 0 \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ (réactif limitant)} \\ [Na^+]_g = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \text{ (ion indifférent aux propriétés acido-basiques)} \end{array} \right.$$

• La RP1 étant quantitative (ou totale), il faut trouver la réaction prépondérante limitée qui fixera les concentrations à l'équilibre.

○ espèces présentes majoritairement après la RP1.



• La réaction prépondérante est :



Ces réactions sont négligeables devant la RP2 ($K_{RP2} > 10^3 K_{\text{autres réactions}}$)

• Par conséquent à l'équilibre les espèces majoritaires vérifient :

$$\boxed{\begin{array}{l} [H_2S]_{eq} = 3,7 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ [HS^-]_{eq} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \\ [Na^+]_{eq} = 1,3 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1} \end{array}}$$

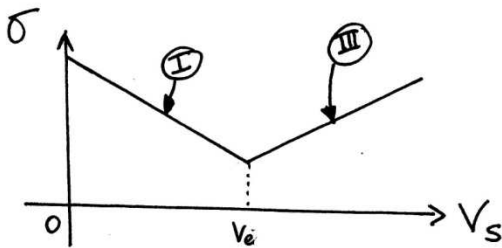
Le pH vaut :
$$\boxed{pH = pK_{A1} + \log \frac{[HS^-]_{eq}}{[H_2S]_{eq}}}$$

AN :
$$\underline{\underline{pH}} = 7 - 0,5 = \underline{\underline{6,5}}$$

EXERCICE 2 : Dosage d'un mélange d'acides

1. $\sigma = \sum_i (\lambda_i c_i)$ avec λ_i conductivité molaire ionique et c_i concentrations des ions présents dans la solution.

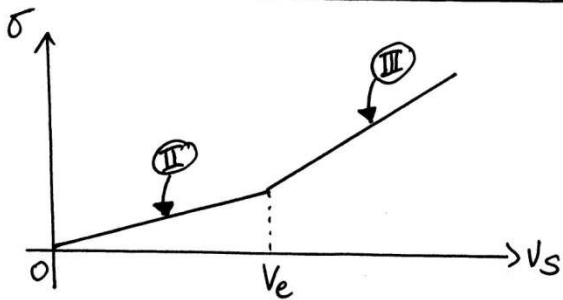
a) Dosage de l'acide chlorhydrique par la soude : $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O}$



$0 < V < V_e$: les ions H_3O^+ disparaissent (consommés par la soude : Na^+, OH^- avec OH^- réactif limitant) et sont remplacés par les ions Na^+ . Comme $\lambda(\text{H}_3\text{O}^+) > \lambda(\text{Na}^+)$ alors σ diminue.

$V > V_e$: la soude en excès (H_3O^+ réactif limitant) introduit des ions HO^- et Na^+ : σ augmente.

b) Dosage de l'acide acétique par la soude : $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$

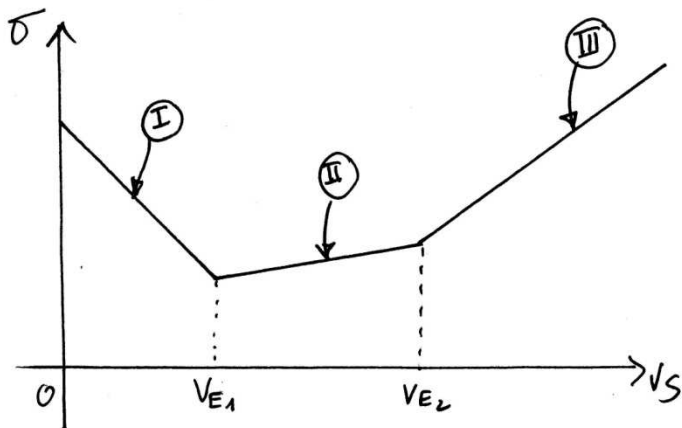


$0 < V < V_e$: L'addition de soude entraîne l'apparition de CH_3COO^- et Na^+ : σ augmente.

$V > V_e$: On ajoute comme précédemment des ions Na^+ et OH^- en excès et σ continue d'augmenter. Cependant $\lambda(\text{OH}^-) > \lambda(\text{CH}_3\text{COO}^-)$ donc σ augmente plus fortement qu'avant l'équivalence.

2) Dosage d'un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide acétique

par la soude



$0 < V < V_{e1}$: $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{I}$

$V_{e1} < V < V_{e2}$: $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{II}$

$V > V_{e2}$: soude en excès : $\text{Na}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{III}$

Remarque : les deux acides sont dosés séparément : d'abord l'acide fort puis l'acide faible.

3] A l'équivalence les réactifs sont mélangés dans les proportions stoechiométriques de la réaction de dosage soit :

* pour l'acide chlorhydrique : $C_1 = \frac{C_S V_{E1}}{V_0}$ avec $V_0 = 50,0 \text{ mL}$
 $C_S = 0,50 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$
 $V_{E1} = 2,5 \text{ mL}$ (lecture graphique)
 AN: $C_1 = 2,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

* pour l'acide acétique : $C_2 = \frac{C_S (V_{E2} - V_{E1})}{V_0}$ avec $V_{E2} = 7 \text{ mL}$ (lecture graphique)
 AN: $C_2 = 4,5 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

4] Pour $V_S = \frac{1}{2} (V_{E1} + V_{E2})$ l'acide fort a été entièrement consommé d'après l'équation bilan du premier dosage $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{HO}^- = \text{H}_2\text{O}$ ($K = \frac{1}{K_a} = 10^{14}$ totale) car $V_S > V_{E1}$.

• L'acide faible est en cours de dosage d'après l'équation $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O}$ et précisément on se situe au milieu du dosage.

$V_S = V_{E1}$	m_0	bilan ~ 0	0	/
$V_S = \frac{1}{2}(V_{E1} + V_{E2})$	$m_0 - \frac{\Sigma_{\text{max}}}{2}$	bilan ~ 0	$\frac{\Sigma_{\text{max}}}{2}$	/

Donc la quantité de CH_3COOH a diminué de moitié pour former CH_3COO^- . $K = \frac{1}{K_a} = \frac{K_b}{K_w} = 10^{9,2}$
 Total $\Sigma_{\text{max}} = m_0$

Ainsi $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{CH}_3\text{COO}^-]$ pour $V_S = \frac{1}{2} (V_{E1} + V_{E2})$.

• On $\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}{[\text{CH}_3\text{COOH}]}$ d'où $\text{pH} = \text{p}K_a$.

À l'arc du graph, on trouve un pH aux alentours (graduation inverse) de 4,5 ce qui est cohérent avec la valeur donnée dans l'énoncé.

5] Pour $V_S = V_{E2}$, les deux acides ont été dosés et il n'y a pas d'ions OH^- dans la solution soit $[\text{CH}_3\text{COOH}] = [\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] \sim 0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

• Les espèces majoritaires sont : Cl^- , Na^+ et CH_3COO^-

• La réaction prépondérante est : $\text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3\text{COOH} + \text{HO}^-$

EI	C_2'	/	0	0
EF	$C_2' - \Sigma_{\text{af}}$	/	Σ_{af}	Σ_{af}

$K = K_b = \frac{K_w}{K_a}$
 $K = 10^{-9,2}$
 réaction nulle

L'avancement Σ_{af} est négligeable devant C_2' : $C_2' - \Sigma_{\text{af}} \approx C_2'$

$$K = \frac{K_w}{K_a} = \frac{\Sigma_{\text{af}}^2}{C_2' - \Sigma_{\text{af}}} \approx \frac{\Sigma_{\text{af}}^2}{C_2'} \Rightarrow \Sigma_{\text{af}} = \sqrt{\frac{K_w C_2'}{K_a}} = [\text{HO}^-]$$

Cette réaction est limitée et en négligeant l'autoprotolyse de l'eau (à vérifier à la fin)

le pH vérifié : $\text{pH} = -\log([\text{H}_3\text{O}^+]) = -\log \frac{K_w}{[\text{HO}^-]}$ (car $K_w = [\text{HO}^-][\text{H}_3\text{O}^+]$)

Soit $\text{pH} = -\log \frac{K_w}{\sqrt{\frac{K_w C_2'}{K_a}}} = -\log \sqrt{\frac{K_a C_2'}{K_w}}$ d'où $\text{pH} = \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \text{p}K_w + \log(C_2'))$

AN : $\text{pH} = \frac{1}{2} (4,8 + 14 - 1,4) = \text{pH} = 8,7$ en accord avec le graphique (aux incertitudes de lecture près)

Remarque : $\text{pH} > 7,5$. l'autoprotolyse de l'eau est bien négligeable.