

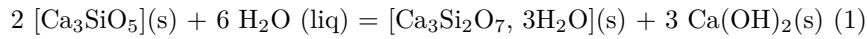
Devoir Surveillé 5

Éléments de correction

Le béton

Prise d'un béton.

Le ciment est modélisé par la seule espèce $[\text{Ca}_3\text{SiO}_5](\text{s})$. La réaction à l'origine de la « prise » est volontairement simplifiée sous la forme suivante :



On mélange rapidement $m_1=228$ g de ciment et $m_2=90$ g d'eau liquide dans un calorimètre et on place un dispositif de mesure de la température. On mesure une élévation de la température : $\Delta\theta = 15,0$ °C.

1. En supposant la réaction totale, indiquer quel est le réactif limitant et calculer les quantités de matière en chacune des espèces présentes en fin d'évolution.

On fait un tableau d'avancement. Ici les phases solides et liquides du ciment et de l'eau n'impliquent pas qu'ils soient en excès.

On calcule les quantités de matière :

$$n_1 = \frac{m_1}{M_1} = \frac{m_1}{3M(\text{Ca}) + M(\text{Si}) + 5M(\text{O})} = 1 \text{ mol}$$
$$n_2 = \frac{m_2}{M_2} = \frac{m_2}{2M(\text{H}) + M(\text{O})} = 5 \text{ mol}$$

Donc l'avancement limite est

$$\xi_f = \frac{n_1}{2} \leq \frac{n_2}{6}$$

donc le réactif limitant est le ciment.

2. Le système constitué par le calorimètre et son contenu sont supposés en évolution adiabatique. Estimer la valeur de l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$ associée à l'équation bilan (1). On négligera la capacité thermique du calorimètre.

Système fermé, monobare et adiabatique donc

$$\Delta H = 0$$

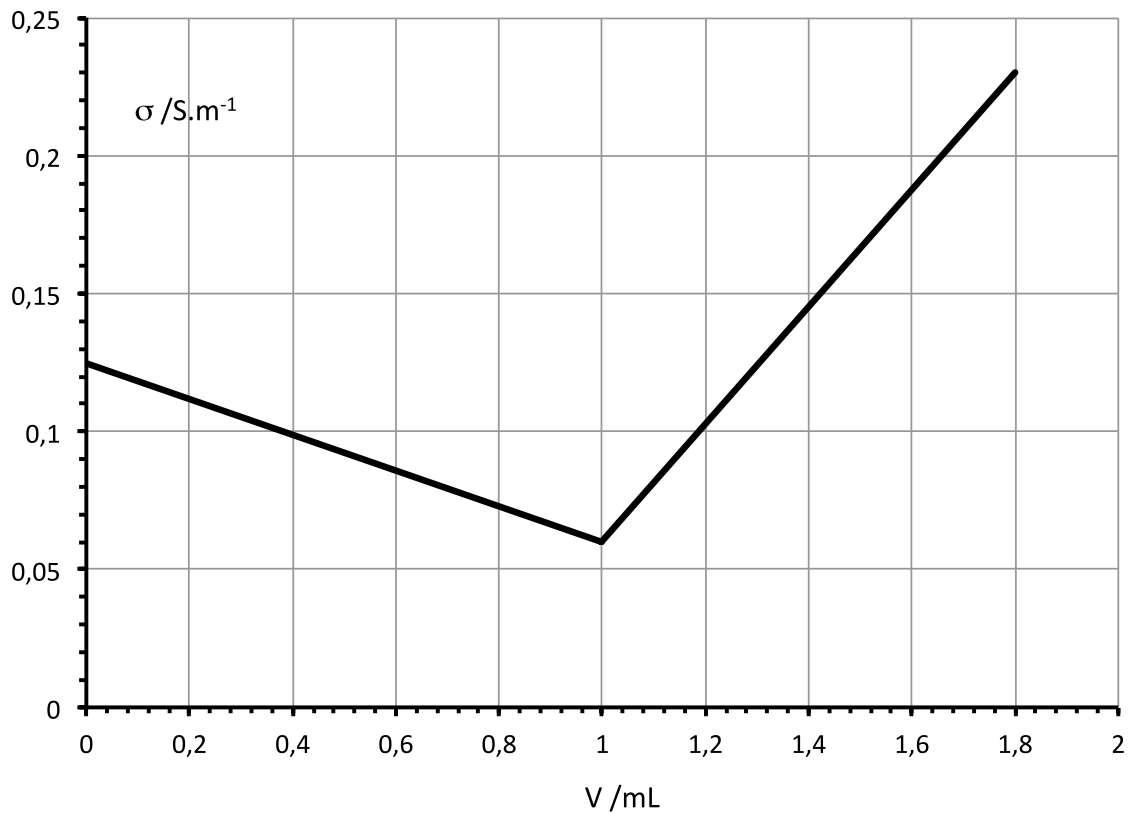
$$\xi \Delta_r H^\circ + \sum_i n_i c_p \Delta T = 0$$

$$\Delta_r H^\circ = - \frac{n_f(H_2O)c_p(H_2O) + n_f([Ca_3Si_2O_7, 3H_2O])c_p([Ca_3Si_2O_7, 3H_2O]) + n_f(Ca(OH)_2)c_p(Ca(OH)_2)}{\xi_f} \Delta T$$

$$\Delta_r H^\circ = -13,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Basicité d'un béton.

L'hydroxyde de calcium $Ca(OH)_2(s)$ confère à l'eau qui se trouve dans les pores du béton (solution interstitielle) un caractère fortement basique. On étudie une solution aqueuse recueillie à la surface du béton après la prise, modélisée par une solution contenant des ions Ca^{2+} et OH^- (compte tenu de la solubilité de l'hydroxyde de calcium). Le volume prélevé est égal à $V_0=100,0$ mL, il est titré par une solution d'acide chlorhydrique concentré (H_3O^+ , Cl^-) de concentration $c=0,50 \text{ mol.L}^{-1}$. Le titrage est suivi par conductimétrie (mesure de la conductivité σ) de la solution titrée en fonction du volume v de titrant ajouté. Le résultat expérimental est présenté ci-après.



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

Dans les réactifs on a Ca^{2+} , OH^- , H_3O^+ , et Cl^- , on fait réagir la base la plus forte OH^- avec l'acide le plus fort H_3O^+ , on a donc comme réaction prépondérante :



de constante d'équilibre

$$K = \frac{1}{K_e} = 10^{14} \gg 1$$

4. Quel est le pH de la solution prélevée à la surface du béton ?

On fait un tableau d'avancement de la réaction de titrage, et on est à l'équivalence du dosage lorsqu'il y a changement de réactif limitant, donc :

$$[HO^-]V_0 = CV_{eq}$$

$$pH = pK_e - p[HO^-] = pK_e + \log \frac{CV_{eq}}{V_0} = 11,7$$

5. Justifier qualitativement (sans calcul) mais de façon détaillée l'allure de la courbe conductimétrique $\sigma = f(v)$ obtenue.

La conductivité est donnée par $\sigma = \sum_i c_i \Lambda_i^\circ$
avant l'équivalence on consomme petit à petit les ions HO^- donc on a $[HO^-]$ qui diminue
après l'équivalence il n'y a plus d'ions HO^- et on rajoute uniquement des ions H_3O^+ donc $[H_3O^+]$ augmente.

6. Calculer grâce aux données le rapport des pentes des deux droites et vérifier le résultat à l'aide du graphique.

On fait un tableau d'avancement avant et après l'équivalence.

$$\text{avant l'équivalence on a : } [HO^-]_f = \frac{C_0V_0 - CV}{V_{tot}}, [Ca^{2+}]_f = \frac{C_0V_0}{V_{tot}}, [Cl^-]_f = \frac{CV}{V_{tot}}$$

$$\text{donc la pente avant l'équivalence est } p_{av} = \frac{C}{V_{tot}} (\Lambda_{Cl^-}^\circ - \Lambda_{HO^-}^\circ)$$

$$\text{après l'équivalence on a : } [H_3O^+]_f = \frac{CV - C_0V_0}{V_{tot}}, [Ca^{2+}]_f = \frac{C_0V_0}{V_{tot}}, [Cl^-]_f = \frac{CV}{V_{tot}}$$

$$\text{donc la pente après l'équivalence est } p_{ap} = \frac{C}{V_{tot}} (\Lambda_{Cl^-}^\circ + \Lambda_{H_3O^+}^\circ)$$

$$\frac{\frac{C}{V_{tot}} (\Lambda_{Cl^-}^\circ + \Lambda_{H_3O^+}^\circ)}{\frac{C}{V_{tot}} (\Lambda_{Cl^-}^\circ - \Lambda_{HO^-}^\circ)} = \frac{\Lambda_{Cl^-}^\circ + \Lambda_{H_3O^+}^\circ}{\Lambda_{Cl^-}^\circ - \Lambda_{HO^-}^\circ} = -3,5$$

Sur le graphe on mesure $p_{av} = -0,065 \text{ S.m}^{-1}.\text{mL}^{-1}$ et $p_{ap} = 0,215 \text{ S.m}^{-1}.\text{mL}^{-1}$

$$\frac{p_{ap}}{p_{av}} = -3,2$$

7. Dessiner l'allure de la courbe qui aurait été obtenue à l'occasion d'un suivi pH-métrique, préciser la valeur du pH au point équivalent.

On aurait obtenu un saut de pH de 11,7 à 2,30. A l'équivalence il reste une même concentration infinitésimale ϵ des ions H_3O^+ et HO^- donc $\epsilon^2 = K_e$ donc $pH = \frac{1}{2}pK_e = 7$

carbonatation d'un 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 d'un béton, conduisant à une fragilisation de sa structure. On étudie dans cette partie le carbonate de calcium (de type calcite).

8. 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.

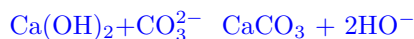
On utilise les pK_a :

Constantes d'acidité : $\text{pK}_{a1} (\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pK}_{a2} (\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$

Or le pH de la solution est $\text{pH} = 11,7$ donc c'est bien la forme carbonate qui prédomine.

9. A l'aide des données, montrer alors que la carbonatation du béton est thermodynamiquement favorisée.

On écrit l'équation bilan de carbonatation :

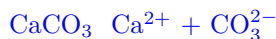


on en déduit la constante d'équilibre

$$K = \frac{K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{K_s(\text{CaCO}_3)} = 1,7 \cdot 10^3 \gg 1$$

10. En faisant une hypothèse simple qu'on justifiera, exprimer l'évolution du produit de solubilité de la calcite avec la température. La calcite est-elle plus soluble à chaud ou à froid ?

Équation de dissolution de la calcite :



l'évolution du produit de solubilité avec la température est donné par la loi de Van't Hoff

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

On fait l'approximation d'Ellingham : on suppose que $\Delta_r H^\circ$ ne dépend pas de la température. On utilise la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H(\text{Ca}^{2+}) + \Delta_f H(\text{CO}_3^{2-}) - \Delta_f H(\text{CaCO}_3) = -13 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < 0$$

Donc K_s diminue avec la température, donc la calcite est plus soluble à froid.

11. Retrouver par le calcul l'ordre de grandeur du produit de solubilité de la calcite fourni dans la table.

$$K_s = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_r S^\circ}{R}\right)$$

avec $T = 298 \text{ K}$ et

$$\Delta_r S^\circ = S_m(\text{Ca}^{2+}) + S_m(\text{CO}_3^{2-}) - S_m(\text{CaCO}_3) = -203 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$$

$$K_s \simeq 3.10^{-9}$$

12. Donner un exemple d'utilisation en chimie de la faible solubilité du carbonate de calcium par rapport à son hydroxyde.

Il s'agit du test à l'eau de chaux pour détecter la présence de $\text{CO}_2(\text{g})$. Dès qu'on met du $\text{CO}_2(\text{g})$ en présence d'une solution de $(\text{Ca}^{2+}, \text{HO}^-)$, il apparaît un précipité blanc de $\text{CaCO}_3(\text{s})$.

Données :

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,0.10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Constante des gaz parfaits : $R = 8,3 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Numéros atomiques : 6 (C) ; 8 (O) ; 20 (Ca).

Masses molaires : Ca : 40 g.mol^{-1} ; Fe : 55 g.mol^{-1} ; Si : 28 g.mol^{-1}

Masse volumique du fer : $\rho = 8000 \text{ kg.m}^{-3}$.

Capacités thermiques molaires à pression constante $C_{p,m}$ (en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) :

composé	$\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$	$[\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7, 3\text{H}_2\text{O}](\text{s})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$
$C_{p,m}$	80	340	75

Conductivités ioniques molaires Λ^0 (en $\text{mS.m}^2.\text{mol}^{-1}$)

Ion	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{Cl}^-(\text{aq})$	$\text{HO}^-(\text{aq})$
Λ^0	35,0	7,6	19,8

Constantes d'acidité : $\text{pK}_{a1}(\text{CO}_2, \text{H}_2\text{O} / \text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{pK}_{a2}(\text{HCO}_3^- / \text{CO}_3^{2-}) = 10,4$

Produit de solubilité : $K_s(\text{CaCO}_3) = 3.10^{-9}$, $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 5.10^{-6}$

Enthalpies standard de formation et entropies standard (à 298 K) :

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S_m^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{Ca}^{2+}(\text{aq})$	- 543	- 53
$\text{CaCO}_3 (\text{s})$ (calcite)	- 1207	93
$\text{CO}_3^{2-} (\text{aq})$	- 677	- 57

Biométrie de l'oeil par interferometrie a coherence partielle

Obtention d'interférences

Longueur de cohérence temporelle d'une source lumineuse

13. Décrire le modèle des trains d'onde en précisant, sur un schéma, la période de l'onde et le temps de cohérence (c'est-à-dire la durée moyenne) du train d'onde.
14. Donner l'ordre de grandeur du temps cohérence d'un laser.
15. Calculer le temps de cohérence pour une source de largeur spectrale $\Delta\lambda = 50 \text{ nm}$ et de longueur d'onde dans le vide $\lambda_0 = 820 \text{ nm}$.

16. La longueur de cohérence temporelle dans le vide (L_c) d'une source est la longueur occupée dans l'espace par un train d'onde se propageant dans le vide. Déterminer littéralement puis numériquement L_c pour la source précédente.
17. Quelle serait la longueur de cohérence temporelle d'une source parfaitement monochromatique ?

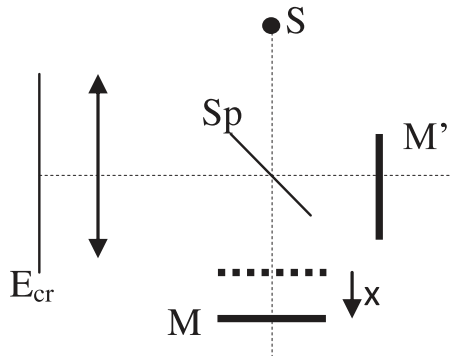
Interférences de 2 ondes

On considère deux sources ponctuelles S_1 et S_2 , cohérentes, en phase, émettant de manière isotrope une lumière monochromatique de longueur d'onde dans le vide λ_0 d'intensité I_1 et I_2 . On étudie les interférences éventuelles en un point P d'un milieu homogène d'indice de réfraction n , à la distance d_1 de S_1 et d_2 de S_2 .

18. Définir la différence de chemin optique δ en P entre l'onde issue de S_2 et celle issue de S_1 , en fonction de d_1 , d_2 et de l'indice n du milieu.
19. Établir la formule de Fresnel donnant l'intensité lumineuse $I(P)$ en P, en fonction de I_1 , I_2 , δ et λ_0 .
20. Dans le cas où $I_1 = I_2 = I_0$, l'intensité a pour expression (notée « relation c » dans toute la suite) : $I(P) = 2I_0 (1 + \cos(\Phi))$; Expliciter Φ en fonction de δ et des données.

Interféromètre de Michelson réglé en lame d'air.

Un interféromètre de Michelson est réglé en lame d'air et éclairé par une source S, ponctuelle, monochromatique, de longueur d'onde dans le vide λ_0 . Un écran Ecr est placé au foyer image d'une lentille convergente. La figure ci-dessous donne le schéma de principe de cet interféromètre pour lequel on supposera la séparatrice Sp idéale (infiniment mince, division d'amplitude à 50% et n'introduisant aucun déphasage). Le miroir M' est fixe ; M est mobile.



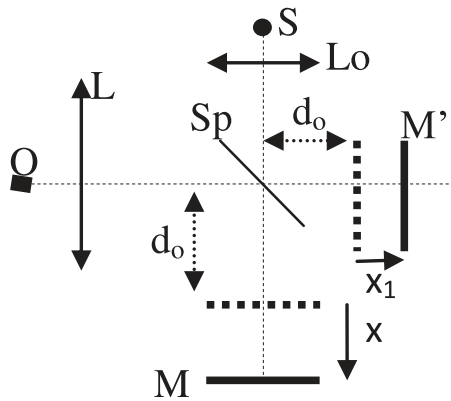
On note « onde 1 » l'onde issue de S se réfléchissant sur M' et « onde 2 » celle se dirigeant vers M. La différence algébrique de chemin optique entre l'onde 2 et l'onde 1, évaluée en un point P de l'écran Ecr, est notée δ . À l'état initial, les deux miroirs sont équidistants de Sp. On déplace alors M d'une distance algébrique x ($x > 0$ pour un éloignement de M) : l'interféromètre est réglé en « lame d'air ».

21. À partir d'un schéma clair (à tracer sur la copie), montrer que la différence de chemin optique dans cette situation : $\delta = 2.n_a.x.\cos(i)$. Que représente i ? Que représente n_a ?

22. Qu'observe-t-on sur l'écran (aucun calcul n'est demandé, on attend juste une description de l'écran) ?
23. On diminue alors x en déplaçant M de manière à obtenir, sur l'écran, une intensité lumineuse $I(P)$ uniforme (teinte plate). Expliquer en 5 lignes maximum quelle est la manipulation à effectuer et ce que l'on voit sur l'écran au fur et à mesure de ce réglage.

Mesure de position.

On revient au réglage de l'interféromètre en lame d'air et en teinte plate (M et M' équidistants de Sp , chacun à la distance d_0). On modifie la source : la source S , ponctuelle, monochromatique, de longueur d'onde dans le vide λ_0 , est à présent au foyer principal objet d'une lentille convergente Lo (figure ci-dessous). Un détecteur est placé au foyer principal image (noté O) d'une lentille convergente L . Ce détecteur enregistre l'intensité lumineuse au point O $I(O)$ au fur et à mesure du déplacement x du miroir M . A partir de l'état initial (M et M' équidistants de d_0 de Sp) on translate M' d'une distance inconnue x_1 . On examine ici la possibilité de repérer la position x_1 du miroir M' en mesurant le déplacement x du miroir M à l'aide de la courbe enregistrée $I(O) = f(x)$. Les notations (1) et (2) des faisceaux et de la différence de chemin optique sont les mêmes qu'à la sous section précédente.



principe

24. Reproduire la figure ci-dessus et tracer la marche des faisceaux 1 et 2 qui se recombinent au point O .
25. Expliciter alors la différence de chemin optique δ en O en fonction de x , x_1 et des données optiques.
26. On note p l'ordre d'interférence ; rappeler la définition de p .
27. On note x_0 le déplacement de M générant un état interférentiel d'ordre 0. Expliquer pourquoi la détection de l'ordre 0 permettrait de mesurer x_1 à partir de la mesure de x_0 .

cas où la source est parfaitement monochromatique.

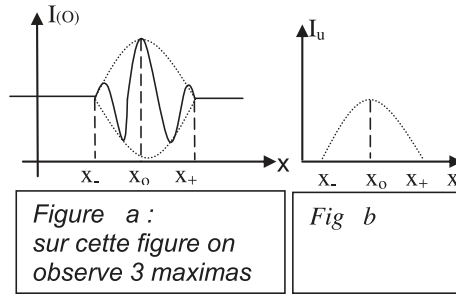
28. A partir de la « relation c », donner l'expression de $I(O)$ en fonction de x , x_1 et des données optiques.
29. On suppose que l'intensité est maximale lorsque $x=0$.
Déterminer les positions x de M générant des maxima d'intensité.
Représenter graphiquement $I(O)$ en fonction de x .
30. Est-il possible de repérer l'état d'interférence d'ordre 0 sur la courbe $I(O)$ lorsque la source est parfaitement monochromatique ?

La source S est à faible cohérence temporelle.

Dans une première approche, on considère que :

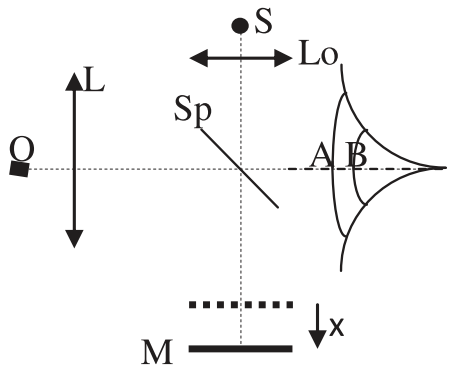
- pour observer des interférences entre 2 ondes issues d'une même source, il faut $|\delta| < L_c$.
 - Dans le domaine où $|\delta| < L_c$, l'intensité lumineuse résultant des interférences en O est donnée par la « relation c » ;
 - Si $|\delta| > L_c$, il n'y a plus d'interférence et l'intensité conserve la valeur $2I_0$ constante indépendante de δ .
 - Pour les applications numériques : $\lambda_0=800\text{nm}$; $n_a=1,00$; $L_c=1,80\text{ }\mu\text{m}$.
31. Pour l'état d'interférence d'ordre 0 : quelle est la position théorique (x_0) de M ? pourquoi l'intensité de cette frange est-elle maximale ?
 32. Déterminer littéralement les valeurs minimale (x_-) et maximale (x_+) de x entre lesquelles il y a interférences.
 33. Déterminer littéralement puis numériquement le nombre de maxima d'intensité détectables.
 34. Faire une représentation graphique de l'intensité $I(O)$ en fonction de x , pour $c \in \left[x_- - \frac{L_c}{n_a}, x_+ + \frac{L_c}{n_a} \right]$
 35. Expérimentalement, on détecte l'état d'interférence d'ordre 0 par un maximum d'intensité correspondant à un déplacement x_0 de M (voir première question de cette sous section).
Expliquer pourquoi la courbe $I(O) = f(x)$ ne permet pas de trouver exactement x_0 mais seulement un encadrement de x_0 .
Justifier alors que le meilleur estimateur de x_0 est le milieu de l'intervalle x_-, x_+ (déterminé en plus haut) avec une incertitude $\Delta x_0 = L_c/2n_a$.

Une étude plus détaillée conduit à l'expression $I(O) = 2I_0 (1 + V(x) \cdot \cos(\Phi))$ différente de la « relation c ». Le terme $V(x)$ est lié au profil spectral de la source. La figure a ci-dessous donne l'allure d'un enregistrement de $I(O)$ en fonction de x . On conditionne le signal $I(O)$ en supprimant sa composante continue et en détectant son enveloppe positive. On obtient le signal utile I_u (fig b ci-dessous).

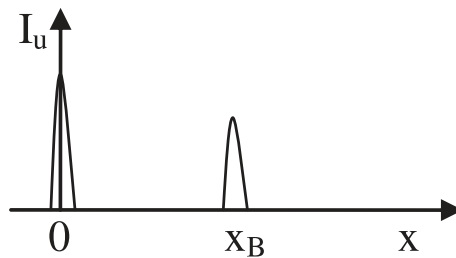


Application à la biométrie de l'oeil.

Pour mesurer les épaisseurs intéressantes de l'oeil, on utilise un biomètre.



En ophtalmologie, les biomètres dérivent de l'interféromètre de Michelson en remplaçant le miroir M' par l'oeil à mesurer (figure ci-dessus), chaque interface biologique jouant successivement le rôle de M' . Le faisceau 1 arrivant sur l'oeil est partiellement réfléchi par la première interface (en A sur la figure ci-dessus), la partie transmise se réfléchissant partiellement sur l'interface suivante (en B) et ainsi de suite. Les faisceaux sont assez fins pour que l'on puisse considérer les interfaces comme planes; la réflexion sur une interface sera assimilée à celle qui aurait lieu sur un miroir plan M' de même position. Le détecteur en O fournit, après détection d'enveloppe, le signal utile I_u de la figure ci-dessous, au fur et à mesure du déplacement x du miroir M. Le pic de référence ($x = x_A = 0$) correspond au signal issu de la réflexion en A; le pic en x_B correspond au signal issu de la réflexion en B. On note : D_c la distance AB; n_c l'indice de réfraction du milieu biologique compris entre A et B. Données : λ_0 , n_a , L_c , n_c .



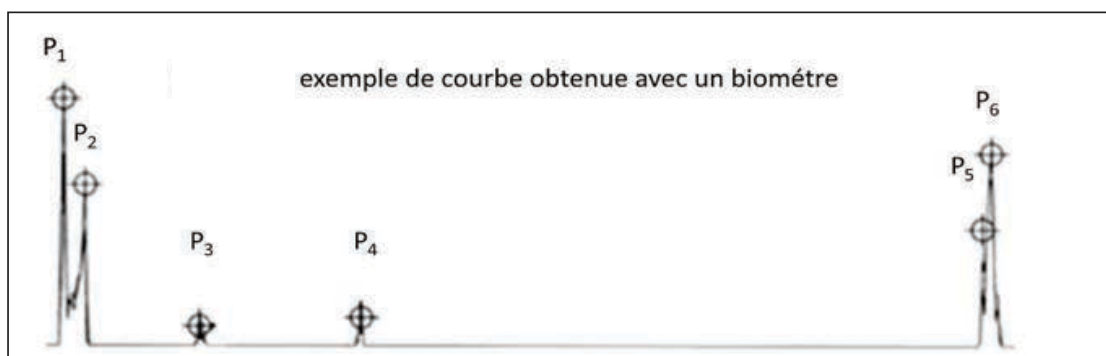
36. Expliciter la différence de chemin optique en O ($\delta_{B/2}$) entre le faisceau 1 se réfléchissant en B et le faisceau 2, en fonction x , D_c et des données.

37. A partir des résultats de la section précédente, déterminer la valeur théorique de x_B ;

38. En déduire l'expression littérale de D_c .

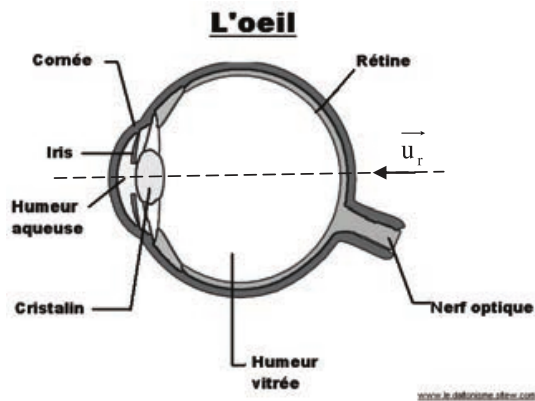
Enregistrement

Lors d'un examen ophtalmologique, le miroir M est translaté sur une distance suffisamment grande pour recueillir des informations sur les différences structures de l'oeil selon le principe décrit dans les questions précédentes. Certains pics (P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 et P_6), repérés automatiquement par le logiciel de traitement du signal, correspondent chacun à une interface biologique, le pic P_1 représente l'interface air - cornée. L'axe horizontal est proportionnel déplacement du miroir M, l'axe vertical représente la réponse du détecteur.



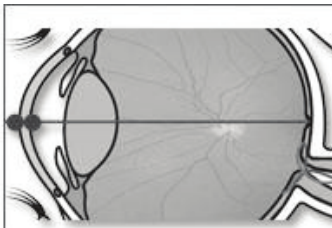
39. Indiquer quel élément du globe oculaire se situe entre les pics P_1 , P_2 , P_3 , P_4 , P_5 et P_6 .

40. L'épaisseur de l'humeur vitrée de l'oeil étudié est D_v ($D_v = 16.14$ mm). En déduire l'épaisseur LT, en expliquant clairement la méthode utilisée.

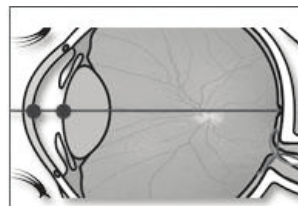


Indice de réfraction des structures transparentes de l'œil

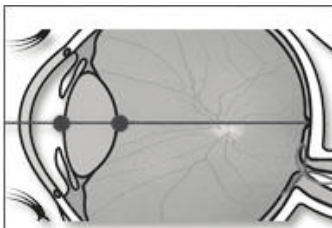
- Indice de la cornée : $n_c = 1.376$
- Indice de l'humeur aqueuse : $n_{aq} = 1.345$
- Indice du cristallin théorique : $n_{ct} = 1.406$ (au centre)
- Indice de l'humeur vitrée : $n_v = 1.344$



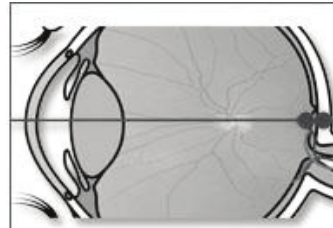
Epaisseur centrale de la cornée : CCT
Ordre de grandeur : 300 à 800 μm



Profondeur de la chambre antérieure contenant l'humeur aqueuse : AD
Ordre de grandeur : 2 à 6 mm



Epaisseur du cristallin : LT



Epaisseur de la rétine : RT
Ordre de grandeur : 200 μm