

MP – Physique - Chimie
Centrale MP
Proposition de corrigé
Partie I : Les atomes froids

I. Modèle de l'électron élastiquement lié

Modèle de Thomson : charge électrique $+e$ diffuse dans une sphère de rayon a .

I.A Intérieur de la sphère

I.A.1) La charge est, par hypothèse, distribuée uniformément :

$$\rho(N) = Cste = \frac{e}{V_{sphère}} = \frac{3}{4\pi a^3} e.$$

I.A.2) Résultat classique de cours : le champ est radial et croît linéairement en fonction de la distance au centre (démonstrable aisément par le th. de Gauss) :

$$\vec{E}(N) = \frac{\rho r}{3\epsilon_0} \vec{e}_r = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e}{a^3} \vec{r} \text{ où } \overrightarrow{PN} = r \vec{e}_r = \vec{r}.$$

I.A.3) La force ressentie par l'électron à l'intérieur de l'atome de Thomson vaut donc :

$$\vec{F} = -e \vec{E}(N) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a^3} \vec{r} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a^3} \overrightarrow{PN}.$$

Le principe de l'action et de la réaction nous donne la force subie par le noyau sous l'action de l'électron :

$$\vec{F}' = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a^3} \overrightarrow{PN}.$$

I.B Interaction système à « deux corps »

I.B.1) On applique le PFD à l'électron et le TRD à la sphère « proton ».

Nous obtenons le système :

$$\begin{cases} m \ddot{\vec{R}}_- = \vec{F} \\ M \ddot{\vec{R}}_+ = -\vec{F} \end{cases}$$

I.B.2) Soit avec $\vec{R} = \vec{R}_+ - \vec{R}_-$:

$$\frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} = -\vec{F} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a^3} \overrightarrow{PN} \left(\frac{1}{M} + \frac{1}{m} \right) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a^3} \frac{m+M}{mM} \vec{R}.$$

I.B.3) Pour aboutir, il suffit d'identifier dans l'équation précédente un terme dimensionnel de force, qui n'est autre que $\vec{F}_r = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a^3} \vec{R}$, on en déduit l'expression de la masse réduite $\mu = \frac{mM}{m+M}$ et

celle de la pulsation introduite par l'énoncé $\omega_0^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{a^3} \frac{m+M}{mM}$.

I.B.4) Application numérique : $M > 1000 m$ donc $\mu = \frac{mM}{m+M} \approx m = 9.11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$

Choix $a \approx 0.1 \text{ nm}$, c'est l'ordre de grandeur usuel des dimensions atomiques mais non celle du noyau (de l'ordre du femtomètre).

L'habitude en l'espèce est de prendre la dimension du modèle atomique de Bohr $a \approx 52 \text{ pm}$.

Le choix est malheureux dans sa forme \Rightarrow 1 seul chiffre significatif

Le modèle de Thomson proposé en 1904 vu invalidé dès 1909, il surestime largement la dimension spatiale de distribution du proton..

AN : $\omega_0 = 1.6 \cdot 10^{16} \text{ rad.s}^{-1} \Rightarrow f_0 = 2.5 \text{ THz} \Rightarrow \lambda_0 = 0.12 \text{ } \mu\text{m}$

Nous sommes dans l'ultraviolet.

I.C Onde électromagnétique rayonnée par l'atome.

I.C.1) C'est une charge x un déplacement, l'entité a donc la dimension d'un moment dipolaire électrique.

I.C.2) Rayonnement du dipôle

a) La quantité à identifier vaut $\frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r c} \ddot{p}$

En terme dimensionnel, elle vaut $\left[\frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r c} \ddot{p} \right] = [\mu_0] \frac{T Q L}{L^2 T^2} = [\mu_0] \frac{1 Q}{L T} = [\mu_0] \left[\frac{I}{r} \right] = [B]$ (Ampère).

C'est donc un champ magnétique.

b) On utilise la relation d'une OPPM dans le vide $\vec{B} = \frac{1}{c} \vec{e}_r \wedge \vec{E}$, après une multiplication par \vec{e}_r , nous obtenons :

$$\vec{E} = -c \vec{e}_r \wedge \vec{B}$$

Soit

$$\vec{E} = \frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r} \ddot{p} \vec{e}_\theta$$

$$\text{et } \vec{B} = \frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r c} \ddot{p} \vec{e}_\varphi$$

c) Grâce à sa mémoire de Silicium l'étudiant avisé sait que les développements dans un champ de rayonnement peuvent faire intervenir des termes sous la forme $\frac{\ddot{p}}{c^2}, \frac{\dot{p}}{rc}, \frac{p}{r^2}$. Pour une onde monochromatique, une dérivation temporelle correspond à une multiplication en amplitude par la pulsation ω . Les trois formes précédentes sont donc associées aux amplitudes relatives $\frac{4\pi^2}{\lambda^2}, \frac{2\pi}{r\lambda}, \frac{1}{r^2}$;

En champ proche $\lambda < r$, le terme « statique » est prédominant, c'est le domaine des antennes à synthèse d'ouverture.

En champ lointain $\lambda \gg r$, nous sommes en zone de rayonnement, c'est l'usage courant de nos dispositifs émetteurs-récepteurs. On remarquera que la décroissance du champ électromagnétique est en $1/r$ au lieu de $1/r^2$ en zone statique.

Bien sûr, pour que ce semblant d'analyse ait un sens il faut que l'hypothèse dipolaire soit vérifiée et que R soit largement majoré par toute autre grandeur métrique caractéristique du problème.

I.C.3) Vecteur de Poynting : $\vec{\Pi} = \frac{1}{\mu_0} (\vec{E} \wedge \vec{B}) = \frac{1}{\mu_0 c} \left(\frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r} \ddot{p} \right)^2 \vec{e}_r = \frac{1}{\mu_0 c} \left(\frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r} e \dot{x} \right)^2 \vec{e}_r$.

On rappelle que :

$$\mu_0 \epsilon_0 c^2 = 1$$

On prend la moyenne temporelle : $\langle \vec{\Pi} \rangle = \epsilon_0 c \left(\frac{\mu_0 \sin \theta}{4\pi r} e \right)^2 \langle \dot{x}^2 \rangle \vec{e}_r$

ou encore

$$\langle \vec{\Pi} \rangle = \frac{\mu_0 e^2}{16\pi^2} \frac{\sin^2 \theta}{r^2 c} \langle \dot{x}^2 \rangle \vec{e}_r$$

I.C.4) On effectue le calcul du flux sur une sphère de rayon r :

$$\langle \mathcal{P} \rangle = \oint \langle \vec{\Pi} \rangle \cdot d\vec{S} = \oint \left(\frac{\mu_0 e^2}{16\pi^2} \frac{\sin^2 \theta}{r^2 c} \langle \dot{x}^2 \rangle r^2 \sin \theta d\theta d\varphi \right) = \langle \dot{x}^2 \rangle \frac{\mu_0 e^2}{16\pi^2 c} \int_0^\pi (\sin^3 \theta d\theta)$$

or comme le rappelle l'énoncé : $\int_0^\pi (\sin^3 \theta d\theta) = \frac{4}{3}$

donc

$$\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{\mu_0 e^2}{6\pi c} \langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{e^2}{6\pi \epsilon_0 c^3} \langle \dot{x}^2 \rangle .$$

I.D Amortissement des oscillations par rayonnement.

I.D.1) On suit les suggestions de l'énoncé : $\langle \mathcal{P} \rangle = \frac{\mu_0 e^2}{6\pi c} \langle \dot{x}^2 \rangle = \frac{e^2}{6\pi \epsilon_0 c^3} \langle \dot{x}^2 \rangle = \langle \frac{e^2}{6\pi \epsilon_0 c^3} \ddot{x} \dot{x} \rangle$

Petite indélicatesse de l'énoncé toutefois car on montre aisément par une intégration par partie et en exploitant le caractère périodique de x que :

$$\langle \dot{x}^2 \rangle = - \langle \ddot{x} \dot{x} \rangle$$

Indélicatesse neutralisée par sa multiplication, en effet $\langle \mathcal{P} \rangle$ est la puissance perdue par la charge, la puissance de la force correspondante sur la charge est donc négative.

Soit $\langle \mathcal{P} \rangle = - \langle F \dot{x} \rangle$.

L'identification nous donne :

$$\vec{F} = \frac{e^2}{6\pi \epsilon_0 c^3} \ddot{x} \vec{e}_x$$

I.D.2) Effectuons le bilan de force sur la particule fictive, nous obtenons :

$$- \frac{e^2}{6\pi \epsilon_0 c^3} \ddot{x} + \frac{mM}{m+M} \ddot{x} + \frac{1}{4\pi \epsilon_0 a^3} x = 0$$

I.D.3) Approche en sinusoïdal forcé :

L'équation étant non linéaire, cette approche n'est justifiée que dans l'étude de faibles variations.

a) Nous avons $\frac{e^2}{6\pi\epsilon_0 c^3} \frac{m+M}{mM} = \frac{2}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^3 \omega_0^2$, l'équation caractéristique s'écrit :

$$i \frac{2}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^3 \omega_0^2 \omega^3 - \omega^2 + \omega_0^2 = 0$$

On effectue un DL au premier ordre $\Rightarrow \omega^2 \approx \omega_0^2 + 2 \delta\omega \omega_0$

$$\delta\omega = \frac{i}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^3 \omega_0^4$$

qui n'est autre que l'expression requise par l'énoncé ...

b) On remplace simplement dans la forme générique :

$$\underline{x}(t) = \underline{x}_0 \exp(i\omega t) = \underline{x}_0 \exp(i\omega_0 t) \exp(i\delta\omega t) = \underline{x}_0 \exp(i\omega_0 t) \exp\left(-\frac{1}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^3 \omega_0^4 t\right)$$

On identifie le paramètre $\Gamma = \frac{2}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^3 \omega_0^4$.

c) Atome de rubidium : $\Gamma = \frac{2}{3} \left(\frac{a}{c}\right)^3 \omega_0^4 \approx 10^5 \text{ s}^{-1}$

Valeur non conforme à celle de l'énoncé...si on conserve $a \approx 1 \mu\text{m}$

En déterminant a en supposant qu'un seul proton intervient..on obtient $a \approx 3.5 \text{ \AA}$ et $\Gamma \approx 3.7 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$ ce qui est plus conforme aux attentes de l'énoncé.

II. Interaction d'un atome avec une onde électromagnétique plane.

II.A Polarisation de l'atome.

II.A.1) On utilise le PFD : $\mu \frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} = -\mu \omega_0^2 \vec{R} - \mu \Gamma \frac{d\vec{R}}{dt} + e \vec{E} + e \left(\frac{d\vec{R}}{dt} \wedge \vec{B}\right)$

Le terme magnétique est négligeable devant le terme électrique car $B_0 = \frac{E_0}{c}$ et la vitesse de la particule est faible devant la célérité de la lumière.

Nous avons donc : $\frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} = -\omega_0^2 \vec{R} - \Gamma \frac{d\vec{R}}{dt} + \frac{e}{\mu} E_0 \cos(\omega t - kz) \vec{e}_x$

La fluctuation de position se fait au voisinage de zéro et la particule se déplace sur une faible amplitude par rapport à la longueur d'onde, la quantité kz peut donc être négligée.

En conclusion $\frac{d^2 \vec{R}}{dt^2} + \Gamma \frac{d\vec{R}}{dt} + \omega_0^2 \vec{R} = \frac{e}{\mu} E_0 \cos(\omega t) \vec{e}_x$

II.A.2) En régime sinusoïdal forcé et dans le champ complexe, l'équation précédente se résout sous la forme :

$$\vec{R} = \frac{e}{\mu} E_0 \frac{\exp(i\omega t)}{\omega_0^2 + \Gamma(i\omega) - \omega^2} \vec{e}_x$$

La quantité α s'obtient en prenant le module de l'équation précédente multiplié par e :

$$\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\mu} \frac{1}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2}}$$

La phase de la fonction de transfert vaut $\psi = -\arg(\omega_0^2 + \Gamma(i\omega) - \omega^2)$, elle prend ses valeurs entre 0 et $-\pi$. Si l'argument n'est pas disponible, on peut user des fonctions trigonométriques :

$$\sin \psi = -\frac{\Gamma\omega}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\Gamma\omega)^2}}$$

II.B Force de pression de radiation.

II.B.1) Confusion probable avec la force magnétique ...

sur l'électron $\vec{F}_- = -e \left(\frac{d\vec{R}_-}{dt} \wedge \vec{B}\right)$, et sur un proton ponctuel $\vec{F}_+ = e \left(\frac{d\vec{R}_+}{dt} \wedge \vec{B}\right)$, donc le bilan sur l'ensemble du noyau : $\vec{F}_- + \vec{F}_+ = e \left(\frac{d\vec{R}_+}{dt} \wedge \vec{B}\right) - e \left(\frac{d\vec{R}_-}{dt} \wedge \vec{B}\right) = e \left(\frac{d\vec{R}}{dt} \wedge \vec{B}\right) = \frac{d\vec{p}}{dt} \wedge \vec{B}$.

II.B.2) Calculons, pour un régime sinusoïdal permanent :

$$\vec{F}_{rad} = -\frac{\omega}{c} \alpha(\omega) E_0^2 \sin(\omega t + \psi) \cos(\omega t - kz) \vec{e}_z$$

Les hypothèses de faible mouvement par rapport à la longueur d'onde demeurent :

$$\vec{F}_{rad} \cdot \vec{e}_z \approx -\frac{\omega}{c} \alpha(\omega) E_0^2 \sin(\omega t + \psi) \cos(\omega t)$$

$$\vec{F}_{rad} \cdot \vec{e}_z \approx -\frac{\omega}{c} \alpha(\omega) E_0^2 [\sin(\omega t) \cos(\psi) + \cos(\omega t) \sin(\psi)] \cos(\omega t)$$

Les fonctions sin et cos sont orthogonales donc :

$$\langle \vec{F}_{rad} \cdot \vec{e}_z \rangle \approx -\frac{\omega}{c} \alpha(\omega) E_0^2 \sin(\psi) \langle \cos^2(\omega t) \rangle$$

Pour conclure :

$$\langle \vec{F}_{rad} \rangle \approx -\frac{1}{2} \alpha(\omega) E_0^2 \sin(\psi) \vec{k}$$

$$\text{avec } I = \frac{c\epsilon_0}{2} E_0^2$$

$$\langle \vec{F}_{rad} \rangle \approx -\frac{I}{c\epsilon_0} \alpha(\omega) E_0^2 \sin(\psi) \vec{k}$$

II.B.3) A proximité de la résonance :

a) On utilise les approximations fournies par l'énoncé, soit $\alpha(\omega) = \frac{e^2}{\mu\omega_0} \frac{1}{\sqrt{\Gamma^2 + 4\Delta^2}}$ et

$$\sin \psi = -\frac{\Gamma}{\sqrt{\Gamma^2 + 4\Delta^2}} \text{ donc : } \langle \vec{F}_{rad} \rangle \approx \frac{I}{c\epsilon_0} \frac{e^2}{\mu\omega_0} \frac{\Gamma}{\Gamma^2 + 4\Delta^2} E_0^2 \vec{k} \approx \frac{I}{\hbar c\epsilon_0} \frac{e^2}{\mu\omega_0 \Gamma^2} \frac{\Gamma}{1 + \frac{4\Delta^2}{\Gamma^2}} E_0^2 \hbar \vec{k}$$

On introduit $I_s = \mu \frac{c\epsilon_0}{e^2} \hbar \omega_0 \Gamma^2$ pour accéder à l'expression requise.

b) Lapalissade $\Delta = 0$.

III. Ralentissement Doppler des atomes

III.A Force exercée par deux ondes sur un atome en mouvement

Décalage Doppler approché fourni $\omega' = \omega - \vec{k} \cdot \vec{v}$

III.A.1) On utilise la relation précédent $\omega'_+ = \omega \left(1 - \frac{v}{c}\right)$ et $\omega'_- = \omega \left(1 + \frac{v}{c}\right)$.

III.A.2) Analyse qualitative

On sait que $\omega < \omega_0$, l'onde de fréquence proche de la résonance est donc l'onde venant de droite. C'est donc celle qui exercera la force la plus importante. La particule va donc ralentir.

Non si la vitesse est négative c'est l'inverse...

Donc dans tous les cas la particule est ralentie...

III.A.3) D'évidence $\beta < 0$

Vu la forme du paramètre, il faut que $\Delta < 0$, or $\Delta = \omega - \omega_0$, ce qui correspond bien à $\omega < \omega_0$.

III.A.4) Vu le modèle nous avons : $M_{Rb} \frac{dv}{dt} = \beta v$ ou encore $\frac{dE_c}{dt} = \beta v^2 = \frac{2\beta}{M_{Rb}} E_c$

Le temps caractéristique de décroissance vaut pour la vitesse $\tau' = \frac{-M_{Rb}}{\beta}$, pour l'énergie cinétique, le temps caractéristique vaut $\tau = -\frac{M_{Rb}}{2\beta}$

III.B Ralentissement et refroidissement d'un jet atomique

III.B.1) Formule du cours : Prime à la mémoire de Silicium.

Pour une particule ponctuelle (modèle du gaz parfait monoatomique), l'énergie cinétique microscopique s'identifie à l'énergie interne $U = \frac{3}{2} k_B \mathcal{N} T = E_c = \frac{1}{2} M_{Rb} \mathcal{N} v^2 \Rightarrow v^2 = 3 \frac{k_B T}{M_{Rb}}$.

Application numérique : $v = 360 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

III.B.2) Ordres de grandeur.

a) Calculons $v' = \sqrt{\frac{3\hbar\Gamma}{M_{Rb}}} = 0.28 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

On en déduit la température équivalente $T = \frac{\hbar\Gamma}{k_B} = 0.28 \text{ mK}$.

b) Nous avons $\tau = -\frac{M_{Rb}}{2\beta} = \frac{M_{Rb} c^2}{2\hbar \omega_0^2} = 10 \mu\text{s}$.

C'est un processus excessivement rapide, décélération moyenne de l'ordre du million de g.

III.B.3) Ensemble de faisceaux lasers sur chaque axe.

Partie II : Le mélange eau-glycol

IV. Obtention du glycol

IV.A

Les réactions ont lieu en phase vapeur, la notion de concentration est inadaptée à l'analyse du processus, il serait préférable d'utiliser des pressions partielles.

Equation d'état des gaz parfaits : mélange de deux moles dans un litre $p = \frac{n_0}{V_0} RT \approx 78 \text{ bars}$, valeur incohérente et incompatible avec la pression totale.. passons !

Effectuons un bilan des variations :

Espèces	O -oxyde éthylène	Eau	E glycol	D Diéthylène glycol
Etat Initial	c_0	c_0	0	0
Variations de IV.1	$-\xi_1$	$-\xi_1$	$+\xi_1$	
Variations de IV.2	$-\xi_2$		$-\xi_2$	$+\xi_2$
Bilan de Variation	$c_0 - \xi_1 - \xi_2$	$c_0 - \xi_1$	$\xi_1 - \xi_2$	$+\xi_2$

Les deux réactions sont supposées totales, il suffit d'introduire l'avancement final de chaque réaction dans le tableau précédent pour avoir la solution requise.

IV.B

Les processus sont d'ordre un par rapport à chaque réactif.

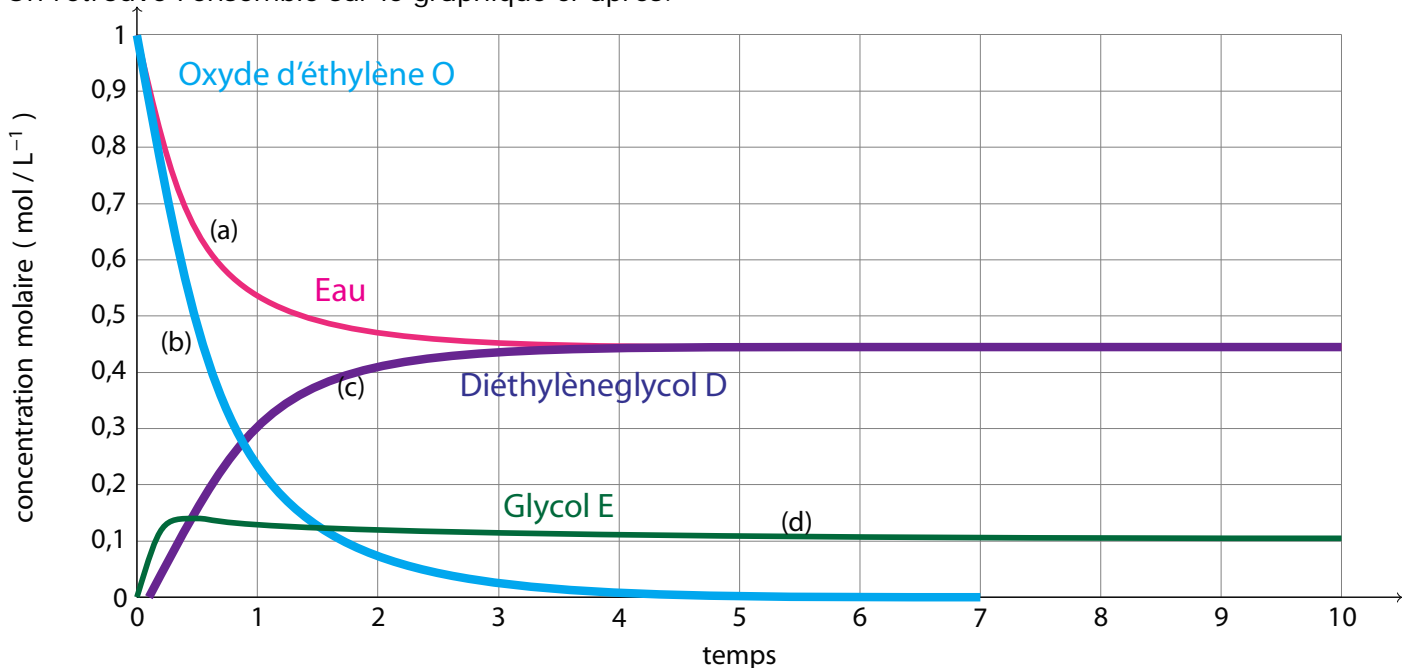
$$\frac{d\xi_1}{dt} = k_1 (c_0 - \xi_1 - \xi_2)(c_0 - \xi_1) \quad \text{équation IV.1}$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = k_2 (c_0 - \xi_1 - \xi_2)(\xi_1 - \xi_2) \quad \text{équation IV.2}$$

IV.C

Les courbes s'identifient aisément, les réactions étant totales. Le composé en défaut est l'oxyde d'éthylène nommé O consommé par les deux processus, sa « concentration » tend vers zéro. Le composé D n'est formé qu'après l'apparition de E glycol, l'évolution de sa concentration marque donc un retard visible.

On retrouve l'ensemble sur le graphique ci-après.



La synthèse du glycol est à faible rendement ; le composé D est plus présent que le glycol.

IV.D Opération dans un rapport 25/1 en faveur de l'eau

IV.D.1) On augmente la proportion qui n'intervient que dans la réaction IV.1, la vitesse de cette réaction sera augmentée par rapport à la réaction IV.2.

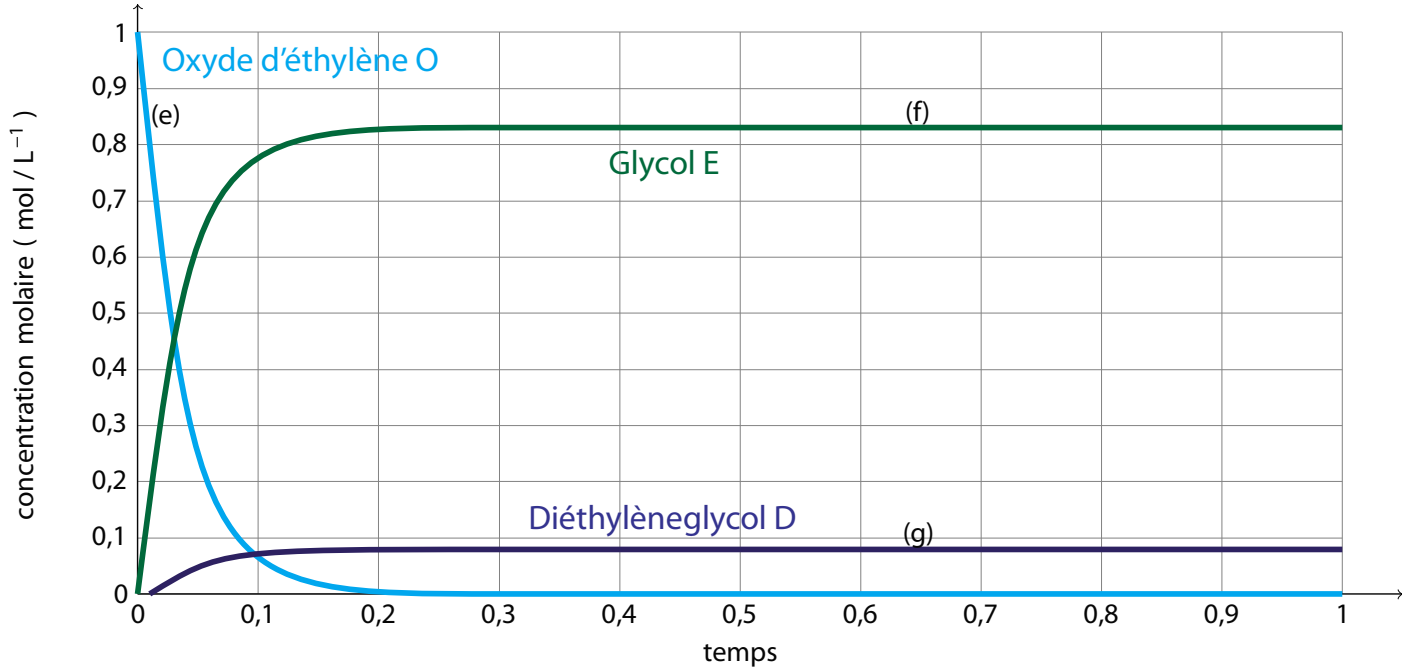
Vu les valeurs initiales des courbes le système à résoudre peut maintenant s'écrire :

$$\frac{d\xi_1}{dt} \approx 25k_1(c_0 - \xi_1 - \xi_2)(c_0) \quad \text{équation IV.1}$$

$$\frac{d\xi_2}{dt} = 5k_1(c_0 - \xi_1 - \xi_2)(\xi_1 - \xi_2) \quad \text{équation IV.2}$$

IV.D.2) Le seul réactif représenté initialement est l'oxyde d'éthylène que nous identifions comme (e) aisément, la réaction 2 ne peut avoir lieu sans que la réaction 1 ait débuté, il y a donc toujours un retard temporel de la courbe du composé D par rapport au composé E.

Soit la courbe :



Vu les courbes nous avons $E/D \approx \frac{82}{8} \approx 10$.

V. Utilisation comme mélange de refroidissement antigel

V.A Etude thermodynamique de mélange

V.A.1) On construit un cycle thermodynamique partant de la glace à la température T , qu'on réchauffe jusqu'à $T_f = 273.15 \text{ K}$. Cette température une fois atteinte on change d'état pour obtenir du liquide qu'on refroidit jusqu'à T .

On obtient $L(T) = c_s(T_f - T) + \Delta_{fus}H^\circ - c_\ell(T_f - T) = (c_s - c_\ell)(T_f - T) + \Delta_{fus}H^\circ$

V.A.2) Mélange de refroidissement supposé idéal

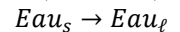
a) Pour l'eau liquide, nous avons

$$\mu_{eau,\ell} = \mu^\circ_{eau,\ell} + RT \ln x_2$$

Les phases solides sont distinctes donc :

$$\mu_{eau,\ell} = \mu^\circ_{eau,s}$$

b) La réaction de fusion correspond à



Son $\Delta_{fus}G$, vaut $\Delta_{fus}G = \mu_{eau,\ell} - \mu_{eau,s} = \mu^\circ_{eau,\ell} - \mu^\circ_{eau,s} + RT \ln x_2 = \Delta_{fus}G^\circ + RT \ln x_2$

A l'équilibre nous avons

$$\Delta_{fus}G = 0$$

donc

$$\frac{\Delta_{fus}G^\circ}{T} = -R \ln x_2.$$

Nous savons que $G = H - TS = H + T \frac{\partial G}{\partial T}$ (de Maxwell à Van't Hoff) $\Rightarrow \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_{fus}G^\circ}{T} \right) = -\frac{\Delta_{fus}H^\circ}{T^2}$

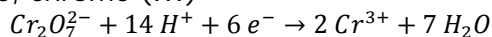
donc

$$\frac{\Delta_{fus}H^\circ}{T^2} = R \frac{d}{dT} (\ln x_2)$$

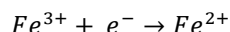
c) Simple application numérique : $x_2 = 0.77$ pour l'eau et $x_1 = 0.23$.

V.B Dosage d'un antigél

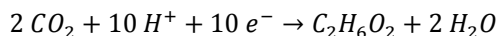
V.B.1) Couple dichromate, chrome (III)



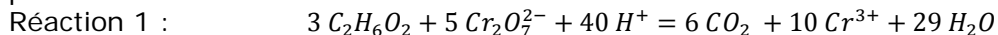
Couple Fe(III)/Fe(II)



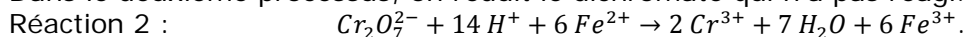
On supposera que le glycol peut s'oxyder totalement en acide oxalique qui réagira à son tour pour former du CO_2 hydraté.



V.B.2) C'est un dosage en retour, la première réaction consiste à oxyder totalement le glycol par les ions dichromates.



Dans le deuxième processus, on réduit le dichromate qui n'a pas réagi.



V.B.3) Soit n' le nombre de moles de dichromate restants après 1, à l'équivalence de 2, nous aurons $n' = \frac{1}{6} n(Fe^{2+})$, or $n' = n(Cr_2O_7^{2-}) - \frac{5}{3} n(gly)$.

La relation à l'équivalence vaut donc :

$$n(gly) = \frac{3}{5} \left(n(Cr_2O_7^{2-}) - \frac{1}{6} n(Fe^{2+}) \right)$$

V.B.4) Application numérique :

$$n(Fe^{2+}) = c_2 V_{eq} = 2.33 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(Cr_2O_7^{2-}) = c_1 V_1 = 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n(gly) = 0.368 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$c_3 = 3.68 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

$$C = 7.35 \text{ mol} \cdot L^{-1}$$

V.B.5) $C = 12.3 \text{ mol} \cdot L^{-1} \Rightarrow 455 \text{ g} \cdot L^{-1}$ de glycol $\Rightarrow 604 \text{ g} \cdot L^{-1}$ d'eau $\Rightarrow 33.6 \text{ mol d'eau} \cdot L^{-1}$

La fraction molaire d'antigel vaut donc : $x_1 = 0.18$.

Le résultat n'est pas conforme au modèle idéalisé des potentiels chimiques, le mélange ne peut donc être considéré comme idéal.

Annexe inutile : diagramme binaire ???

Fin