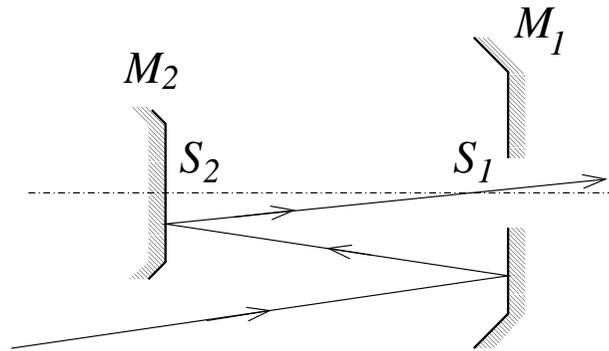


Problème 1

On se propose d'étudier le principe d'un télescope type Cassegrain, qui se trouve à l'observatoire du Pic du Midi. Cet appareil comporte : un miroir objectif sphérique concave M_1 de rayon R_1 percé d'une petite ouverture centrale derrière laquelle on place un appareil photographique. un petit miroir sphérique convexe M_2 de rayon R_2 qui envoie vers l'appareil photographique la lumière réfléchiée sur l'objectif M_1 . Les deux faces réfléchissantes sont en regard l'une de l'autre. La taille de M_2 est suffisamment petite pour laisser arriver sur M_1 la plus grande partie de la lumière issue de l'astre à observer.

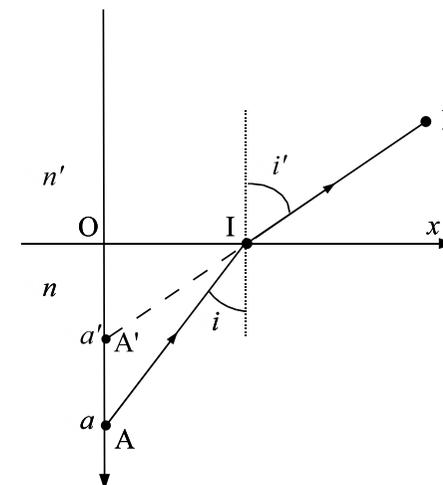


1. On suppose qu'on dirige l'axe du miroir sphérique M_1 vers le centre de la lune.
 - (a) Déterminer l'emplacement de l'image de la lune par le miroir M_1 .
 - (b) Déterminer la taille de cette image sachant que la lune est vue depuis la terre sous un diamètre angulaire $\varepsilon = 31'$ (minutes) et que $R_1 = 19,972$ m.
2. On considère maintenant le système optique constitué des deux miroirs, avec de plus $R_2 = 4,465$ m et $S_2S_1 = 8,184$ m.
 - (a) Comment doit-on écrire la relation de conjugaison pour un miroir sphérique lorsque le rayon lumineux se propage de la droite vers la gauche ? On pourra pour argumenter utiliser le principe de retour inverse de la lumière.
 - (b) Même question que précédemment dans le cas d'une lentille mince pour un rayon partant d'un point A et arrivant en A' en se propageant de la droite vers la gauche ?

- (c) Dans le cas du dispositif des deux miroirs, déterminer par le calcul la position de F' , foyer principal image de l'association.
 - (d) Faire un schéma du dispositif en prenant comme échelle 1 cm pour 1 m et représenter la marche, à travers le montage, d'un faisceau incident parallèle à l'axe optique de faible diamètre. En déduire graphiquement la position de F' .
 - (e) Déterminer la position et la dimension de l'image de la lune obtenue à travers l'ensemble du dispositif. Est-elle droite ou renversée ?
3. Quelle serait la distance focale image Φ' d'une lentille mince qui donnerait de la lune une image de même dimension ?

Problème 2

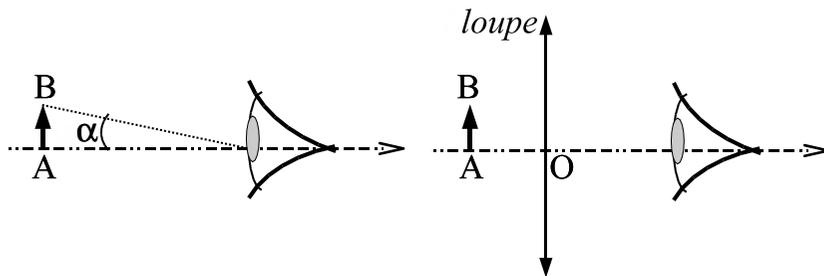
Un objet ponctuel éclairé A immergé à une profondeur a sous la surface libre d'une étendue d'eau émet des rayons lumineux dans toutes les directions. Il est vu par un observateur P placé au-dessus de cette surface. Les indices de l'eau et de l'air sont respectivement $n = 1,33$ et $n' = 1$.



- On suppose P ponctuel, de sorte que le seul rayon lumineux partant de A qui atteint P est celui qui forme avec la surface libre des angles d'incidence i dans l'eau et de réfraction i' dans l'air vérifiant la loi de SNELL – DESCARTES. Le rayon lumineux arrivant en P suivant l'angle d'inclinaison i' semble provenir d'un point A' situé à une profondeur a' sous l'eau, et à la verticale de A par symétrie de révolution. Soit x la distance de cette verticale au point I d'intersection du rayon lumineux avec la surface. Exprimer a' en fonction de a et x .
- Tracer les rayons lumineux partant de $a = 1$ m dans les directions $i_1 = 10^\circ$ et $i_2 = 30^\circ$. L'image A' de A dépend-elle de la position de l'observateur P?
- Montrer que $a' \simeq a \frac{n'}{n}$ à 1% près si l'angle est inférieur à une valeur maximale que l'on calculera.
- La pupille de l'œil de l'observateur n'est pas ponctuelle et laisse pénétrer les rayons provenant de A suivant des angles i variant entre i_0 et $i_0 + \Delta i_0$. Compte tenu de la question précédente, à quelle condition l'observateur verra-t-il une image unique et ponctuelle de A? Comment appelle-t-on cette condition?

Problème 3

A – Un œil *emmétrope* (sans défaut de vision) peut observer un objet AB très petit de hauteur h jusqu'à la distance δ_m du *ponctum proximum*. Quel est l'angle maximum α_m sous lequel est vu cet objet par le cristallin C de l'œil?. On fera l'application numérique pour $h = 1$ mm et $\delta_m = 25$ cm.



B – L'observateur interpose une loupe entre son œil et l'objet AB. La loupe est assimilée à une lentille mince de centre optique O, de foyers objet F

et image F' et de distance focale $f' = OF'$. On suppose AB suffisamment petit pour que la loupe soit dans les conditions de GAUSS.

- De quel côté du foyer objet F l'objet doit-il être placé pour que l'œil voit son image agrandie A'B' à l'endroit à travers la loupe? Faire un schéma en plaçant A et A' sur l'axe optique, AB et A'B' étant perpendiculaires à l'axe.
- Le centre C du cristallin de l'œil est derrière la loupe à une courte distance d' . À quelle distance $d = AO$ doit être placée la loupe de l'objet pour que l'image A'B' soit à la distance minimale $A'C = \delta_m$ de l'œil? Quel est alors l'angle α' sous lequel est vu l'image? Quel est le *grossissement* $G = \frac{\alpha'}{\alpha}$? Application numérique : $f' = 5$ cm et $d' = 10$ cm.
- Tracer les rayons dans le cas où AB est placé dans le plan focal objet de la loupe. Sous quel angle α' est alors vu l'image? Calculer le grossissement et conclure.

Problème 4

On fait barboter du gaz ammoniac NH_3 dans $V = 500$ mL d'eau. On obtient une solution dont le pH vaut 10,9. On rappelle la valeur du produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

- Calculer les concentrations en ion H_3O^+ et en ions HO^- .
- Écrire l'équation de la réaction de l'ammoniac avec l'eau. Faire un tableau d'avancement de la réaction en utilisant la notation $\omega = [\text{HO}^-]$ et en désignant par c la concentration initiale en ammoniac. On négligera les ions HO^- provenant de l'autoprotolyse de l'eau. En déduire la concentration des ions NH_4^+ .
- Écrire la loi de GULDBERG et WAAGE pour la réaction. En déduire la concentration en ammoniac dissout $[\text{NH}_3]$ dans la solution. On donne $\text{p}K_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$
- Calculer c puis la quantité de matière d'ammoniac gazeux nécessaire pour préparer la solution. Calculer le volume V_0 d'ammoniac gazeux correspondant. On prendra pour le volume molaire du gaz $V_m = 22,4$ L.mol $^{-1}$.
- À titre de vérification on dose 20 mL de cette solution par une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,040$ mol.L $^{-1}$. Il faut en

verser $V_{eq} = 20,3$ mL pour obtenir l'équivalence. En déduire c la concentration initiale en ammoniac de la solution basique. Le résultat est-il en accord avec les calculs précédents ?

6. Quel est le pH de la solution titrante d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,040$ mol.L⁻¹ ?

Problème 5

Les cristaux orange de dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$ se dissolvent entièrement dans l'eau pour donner une solution d'ions potassium K^+ et dichromates $Cr_2O_7^{2-}$. Alors que ces ions ne contiennent aucun atome d'hydrogène, la mesure du pH de cette solution montre qu'elle est acide et que son pH diminue lorsque sa concentration augmente.

1. On interprète cette acidité par la réaction des ions dichromates avec l'eau qui produit des ions chromates CrO_4^{2-} et des ions oxonium H_3O^+ .

La constante de cet équilibre est $pK = 14,4$. Écrire l'équation de cette réaction.

2. Faire un tableau d'avancement de la réaction en introduisant la notation $h = [H_3O^+]$ et en négligeant les ions oxonium provenant de la réaction d'autoprotolyse de l'eau. Appliquer la loi de GULBERG et WAAGE.
3. En utilisant la calculatrice, déduire la valeur du pH pour les concentrations : $c = 0,1$ mol.L⁻¹ ; $c = 10^{-3}$ mol.L⁻¹ ; $c = 10^{-5}$ mol.L⁻¹.
4. A-t-on eu raison de négliger les ions oxonium provenant de l'autoprotolyse de l'eau ?
5. Dans quel domaine peut-on appliquer la relation simplifiée suivante : $pH = (pK + pc)/4$?
6. Quel ion du chrome prédomine-t-il ? À quelle concentration c_0 y a-t-il autant d'ions dichromates que chromates ? Quel est alors le pH ?

Commentaires et correction :

Problème 1

Problème classique sur les miroirs sphériques. Une difficulté réside dans le fait que pour le deuxième miroir le rayon va à l'envers du sens positif. On montre que cela ne change pas la relation de conjugaison pour un miroir mais pour une lentille. Ces questions ont été souvent mal justifiées. Il y a plusieurs façon de faire, la plus simple me paraît être d'utiliser le principe de retour inverse de la lumière.

Beaucoup d'erreurs à déplorer dans les applications numériques. Trop peu sont arrivés aux 52 m de la lentille équivalente.

Problème 2

Ce problème traite du stigmatisme pour un dioptré plan. On pouvait à la fin citer l'approximation de GAUSS en imaginant que l'axe contenant A et A' fasse office d'axe optique. On sait que dans les conditions de GAUSS les systèmes centrés sont stigmatiques de façon approché.

Problème 3

Petit problème sur l'utilisation de la loupe et la recherche de la position optimale d'observation.

Plusieurs d'entre vous se sont trompés sur le calcul de l'angle α sous lequel est vu l'objet à l'œil nu. Sa valeur valait $\alpha = h/\delta_m$ sur tout l'exercice avec h taille de l'objet et δ_m distance du punctum proximum à l'œil.

Problème bien traité. Au niveau de la conclusion finale penser à indiquer que la position de l'image à l'infini permet à l'œil une observation sans accommodation.

Problème 4

Exercice de révision simple sur les réactions acido-basiques dans l'esprit des programmes actuels. Il n'a pas posé de difficulté.

Pour l'étude du dosage, il ne faut pas se contenter d'écrire $c_a V_a = c_b V_b$ mais justifier, en écrivant au moins la réaction de dosage.

Pour le calcul de pH, il faut indiquer que l'acide chlorhydrique est un acide fort et préciser, à la fin, qu'il n'est pas nécessaire de tenir compte de l'autoprotolyse de l'eau en raison de la valeur du pH inférieur à 6,5.

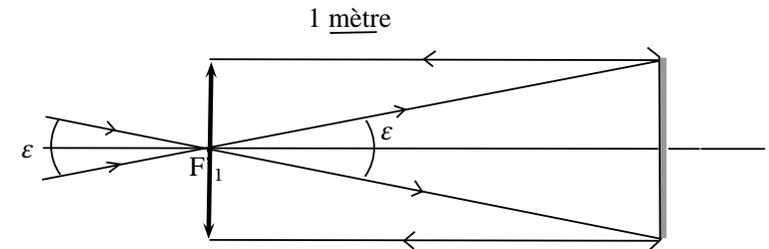
Problème 5

Attention, cet exercice n'a pas été bien compris. Il s'agissait ici d'étudier un diacide et la constante K n'était pas un K_A comme on le définit pour un monoacide. Tout le travail était donc à refaire.

Beaucoup d'erreurs dès la première question. Le tableau d'avancement fait figurer $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ la concentration en ion oxonium. C'est h qui doit apparaître et pas $2h$ sous prétexte que l'on a 2 moles de H_3O^+ dans la réaction. Erreur classique mais qui a de graves conséquences : tout est faux.

Problème 1

1. (a) L'image de la lune par le miroir M_1 se trouve dans le plan focal image de M_1 , c'est à dire à la distance $\frac{R_1}{2}$ à gauche du miroir.



- (b) En considérant le rayon issu d'un bord extrême de la Lune et passant par le foyer du miroir M_1 , on montre que la taille ℓ de la Lune vérifie :

$$\frac{\ell}{2} = \frac{R_1}{2} \tan \frac{\varepsilon}{2}$$

ce qui conduit numériquement à $\ell = 9,00 \text{ cm}$

2. (a) Si la lumière part d'un point objet A et donne une image A' à travers un système optique, elle peut aussi parcourir le chemin inverse d'après le principe de retour inverse de la lumière. Autrement dit l'image de A', c'est A. Si le rayon voyage de la droite vers la gauche en allant de A vers A', il voyage de la gauche vers la droite en allant de A' vers A. On peut donc réécrire la relation de conjugaison en échangeant la place de A et A', ce qui donne pour un miroir sphérique :

$$\frac{1}{\text{SA}} + \frac{1}{\text{SA}'} = \frac{2}{\text{SC}}$$

ce qui redonne exactement la même équation que pour un rayon allant de la gauche vers la droite.

- (b) Le même raisonnement que précédemment conduit à échanger le rôle de A' et A, ce qui conduit, pour une lentille mince à :

$$\frac{1}{\text{OA}} - \frac{1}{\text{OA}'} = \frac{1}{\text{OF}'}$$

Le point F' reste à droite de la lentille dans cette équation.

Cette fois-ci, il y a une modification de la relation de conjugaison pour un rayon allant de la droite vers la gauche.

- (c) Le foyer F' de l'association des deux miroirs est l'image d'un point A_∞ à l'infini sur l'axe. On a ainsi la suite d'image :

$$A_\infty \xrightarrow{M_1} F'_1 \xrightarrow{M_2} F'$$

F' est donc l'image de F'_1 à travers M_2 , ce qu'on écrit avec la relation de conjugaison :

$$\frac{1}{\overline{S_2 F'_1}} + \frac{1}{\overline{S_2 F'}} = \frac{2}{-R_2}$$

On obtient $\overline{S_2 F'_1}$ par la relation de CHASLES :

$$\overline{S_2 F'_1} = \overline{S_2 S_1} + \overline{S_1 F'_1} = \overline{S_2 S_1} + \left(-\frac{R_1}{2}\right)$$

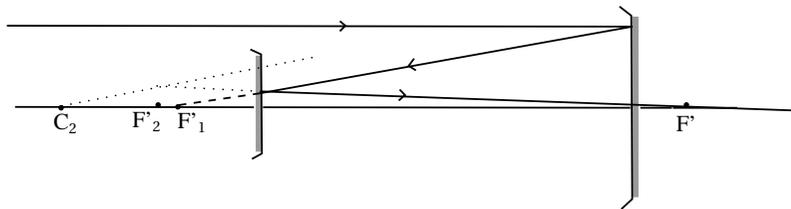
Finalement, on en déduit :

$$\overline{S_2 F'} = \left(\frac{2}{-R_2} - \frac{1}{\overline{S_2 S_1} + \left(-\frac{R_1}{2}\right)} \right)^{-1}$$

Numériquement, on obtient : $\overline{S_2 F'} = 9,345 \text{ m}$

- (d) Schéma de la situation :

1 mètre



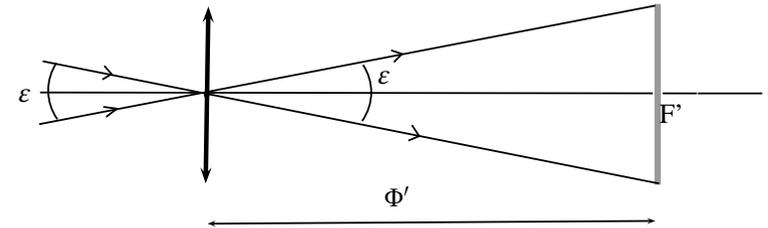
F' se trouve à l'intersection du rayon extrême du faisceau avec l'axe optique du dispositif.

- (e) L'image se trouve dans le plan focal du télescope passant par F' . Pour calculer sa dimension, on peut utiliser le grandissement donné par le miroir M_2 de l'image intermédiaire renversée de taille ℓ .

$$\gamma_2 = -\frac{\overline{S_2 F'}}{\overline{S_2 F'_1}} = -\frac{9,345}{-(19,972/2 - 8,184)} = 5,19$$

d'où la taille de l'image $\ell' = \ell \gamma_2 = 46,7 \text{ cm}$.

3. L'image de la Lune se forme dans le plan focal de la lentille.



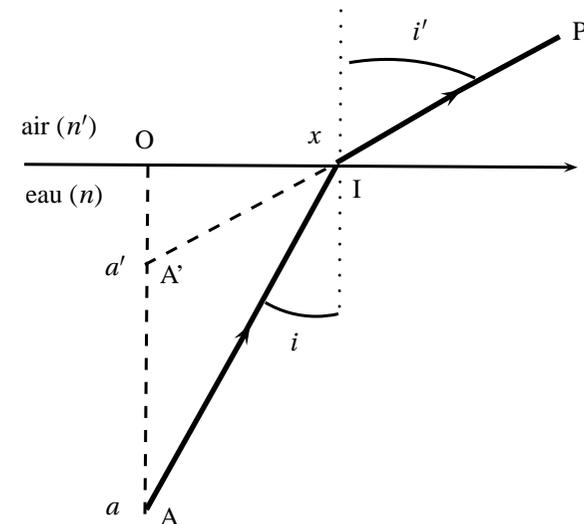
La taille de l'image est donnée par :

$$\ell' = 2\Phi' \tan \frac{\epsilon}{2}$$

ce qui conduit à $\Phi' = \frac{\ell'}{2 \tan \frac{\epsilon}{2}} = 51,8 \text{ m}$

Problème 2

1. On retrouve l'angle i dans le triangle OIA, d'où $\sin i = \frac{x}{\sqrt{a^2 + x^2}}$. De même dans le triangle OAI, on obtient : $\sin i' = \frac{x}{\sqrt{a'^2 + x^2}}$.



D'après la loi de SNELL-DESCARTES $n \sin i = n' \sin i'$, donc :

$$\frac{nx}{\sqrt{a^2 + x^2}} = \frac{n'x}{\sqrt{a'^2 + x^2}}$$

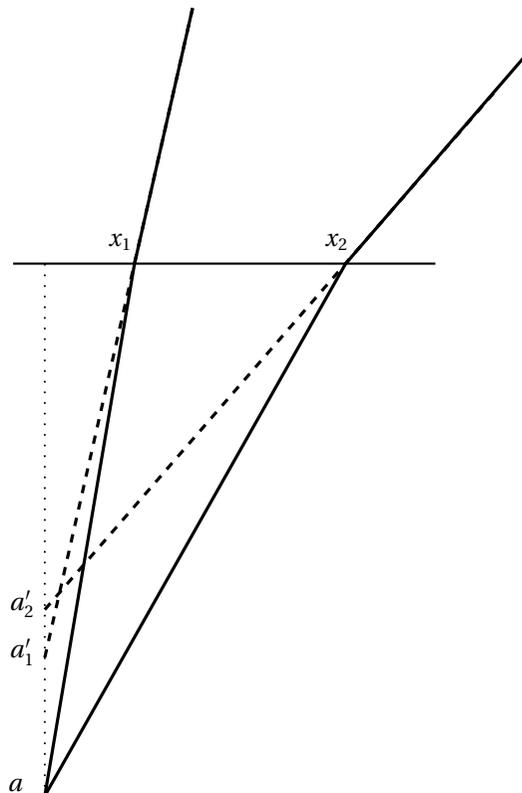
Finalement, on en tire

$$a' = \sqrt{\left(\frac{n'}{n}a\right)^2 - x^2 \left[1 - \left(\frac{n'}{n}\right)^2\right]}$$

2. Calculons $x = a \tan i$ et a' dans les deux cas proposés :

$$\begin{aligned} i = i_1 = 10^\circ & \quad x_1 = 0,176 \text{ m} & \quad a'_1 = 0,743 \text{ m} \\ i = i_2 = 30^\circ & \quad x_2 = 0,577 \text{ m} & \quad a'_2 = 0,648 \text{ m} \end{aligned}$$

ce qui permet de faire une figure.



On constate que A' se rapproche de la surface lorsque le rayon est plus incliné sur la surface.

3. Lorsque i devient petit $\sin i \simeq i$ et $\tan i \simeq i$. On a alors aussi $\sin i' \simeq i'$ et $\tan i' \simeq i'$. Il vient :

$$a' = \frac{x}{\tan i} \simeq \frac{x}{i'} \simeq \frac{x}{n/n'i} \simeq \frac{n'}{n}a$$

L'approximation est valable à 1% lorsque :

$$\left| \frac{\frac{n'}{n}a - \sqrt{\left(\frac{n'}{n}a\right)^2 - x^2 \left[1 - \left(\frac{n'}{n}\right)^2\right]}}{\frac{n'}{n}a} \right| < 0,01$$

soit encore

$$1 - \sqrt{1 - \left(\frac{n'}{n}\right)^2 x^2 \left[1 - \left(\frac{n'}{n}\right)^2\right]} < 0,01$$

ou

$$0,99^2 < 1 - \left(\frac{n'}{n}\right)^2 x^2 \left[1 - \left(\frac{n'}{n}\right)^2\right]$$

Finalement avec $\tan i = \frac{x}{a}$, on obtient :

$$\tan^2 i < \frac{1 - 0,99^2}{\left(\frac{n'}{n}\right)^2 \left[1 - \left(\frac{n'}{n}\right)^2\right]}$$

cela donne numériquement $i < 9,2^\circ$.

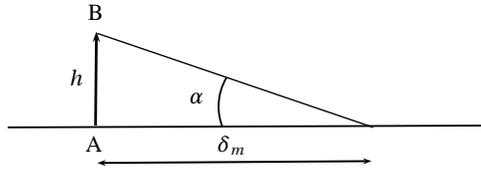
4. Si P est trop éloigné de la verticale de l'objet A, les rayons émis par A entre i_0 et $i_0 + \Delta i_0$ sembleront venir d'une tache comprise entre $a'(i_0)$ et $a'(i_0 + \Delta i_0)$ et pas d'un seul point A en $a' = \frac{n'}{n}a$. Il faut donc que i_0 ne soit pas trop grand. On a alors stigmatisme approché. On est dans les conditions de GAUSS.

Problème 3

A – Pour voir l'objet le plus gros possible, on s'approche à la distance δ_m ; on a alors

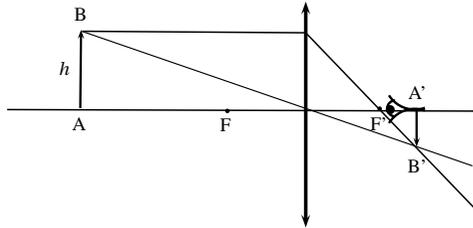
$\tan \alpha = \frac{h}{\delta_m}$, d'où :

$$\alpha = \arctan \frac{h}{\delta_m} = 4 \times 10^{-3} \text{ rad} = 0,229^\circ$$

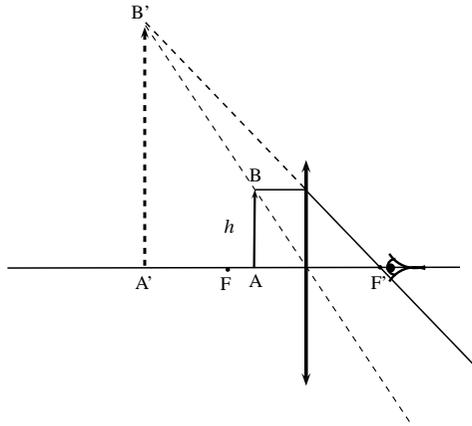


B -

1. Lorsque l'objet est avant le foyer objet, on a la situation suivante :



Dans ce cas l'œil placé derrière la lentille ne voit pas l'image A'B' nette.
Lorsque l'objet est après le foyer objet, on a la situation suivante :



Dans ce cas, l'œil peut observer l'image A'B' droite et agrandie derrière la loupe

2. On cherche à avoir $\delta_m = \overline{A'O} + d'$. $\overline{A'O}$ s'obtient par la relation de conjugaison :

$$\frac{1}{\overline{OA'}} - \frac{1}{\overline{OA}} = \frac{1}{\overline{OF}}$$

soit $-\frac{1}{\overline{A'O}} + \frac{1}{d} = \frac{1}{f'}$.

En combinant ces deux équations, on obtient : $\frac{1}{d} = \frac{1}{\delta_m - d'} + \frac{1}{f'}$, soit :

$$d = \frac{f'(\delta_m - d')}{\delta_m - d' + f'}$$

L'angle sous lequel est vu AB vaut alors :

$$\alpha' = \arctan \frac{\overline{A'B'}}{\delta_m}$$

D'après le théorème de THALÈS,

$$\frac{\overline{A'B'}}{\overline{AB}} = \frac{\overline{A'O}}{\overline{AO}} = \frac{\delta_m - d'}{d}$$

avec $h = \overline{AB}$, on obtient finalement :

$$\alpha' = \arctan \frac{h(\delta_m - d')}{d\delta_m}$$

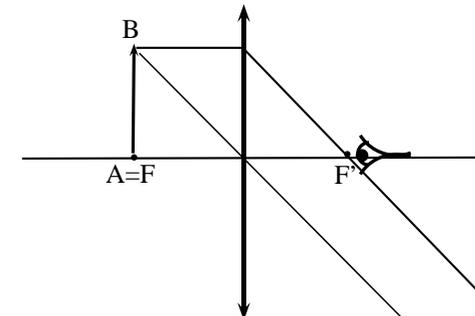
ou encore, en exploitant l'expression de d :

$$\alpha' = \arctan \frac{(\delta_m - d' + f')h}{f'\delta_m}$$

L'application numérique conduit à $\alpha' = 0,016 \text{ rad} = 0,917^\circ$ et $G = \frac{\alpha'}{\alpha} = 4$

3. On place AB dans le plan focal objet, l'image est alors rejetée à l'infini. On la caractérise par l'angle α' tel que $\tan \alpha' = \frac{h}{f'}$ d'où

$$\alpha' = \arctan \frac{h}{f'}$$



Le grossissement vaut alors :

$$G = \frac{\alpha'}{\alpha} = \frac{\arctan \frac{h}{f'}}{\arctan \frac{h}{\delta_m}} = 5$$

C'est une meilleure position pour l'œil que précédemment car il n'a pas à accommoder. Par ailleurs, le grossissement est également meilleur.

Problème 4

1. Les concentrations s'obtiennent par :

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 1,3 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{OH}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

2. La réaction de l'ammoniac avec l'eau s'écrit :

concentrations	NH_3	$+\text{H}_2\text{O}$	$=\text{HO}^-$	$+\text{NH}_4^+$
initiales	c	excès	-	-
à l'équilibre	$c-\omega$	excès	ω	ω

On en déduit

$$[\text{NH}_4^+] = [\text{OH}^-] = 7,9 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

3. D'après la loi de GULDBERG et WAAGE, la constante d'équilibre de la réaction vaut :

$$K = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+][\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{NH}_3][\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{K_a} = \frac{10^{-14}}{10^{-9,2}} = 10^{-4,8}$$

On a donc

$$[\text{NH}_3] = \frac{[\text{OH}^-][\text{NH}_4^+]}{K} = 0,040 \text{ mol.L}^{-1}$$

4. D'après le tableau d'avancement $[\text{NH}_3] = c - [\text{OH}^-]$, d'où

$$c = [\text{NH}_3] + [\text{OH}^-] = 0,041 \text{ mol.L}^{-1}$$

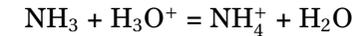
La quantité de matière de NH_3 dissout est donc :

$$n_{\text{NH}_3} = cV = 0,020 \text{ mol}$$

soit un volume

$$V_0 = n_{\text{NH}_3} V_m = 0,45 \text{ L}$$

5. On réalise un dosage avec $V_b = 20 \text{ mL}$ de solution. La réaction de dosage est :



A l'équivalence $cV_b = c_a V_{eq}$ d'où

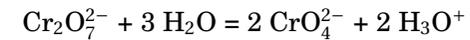
$$c = \frac{c_a V_{eq}}{V_b} = 0,041 \text{ mol.L}^{-1}$$

C'est bien conforme à ce que l'on avait calculé précédemment.

6. Pour déterminer le pH de la solution d'acide chlorhydrique, on exploite le fait qu'il s'agit d'un acide fort, donc $\text{pH} = -\log c_a = 1,4$. Comme $\text{pH} < 6,5$, il n'y a pas lieu d'étudier l'influence de l'autoprotolyse de l'eau.

Problème 5

1. La réaction entre les ions dichromates et l'eau s'écrit :



2. En posant $h = [\text{H}_3\text{O}^+]$ et en négligeant les ions H_3O^+ venant de l'autoprotolyse de l'eau, le tableau d'avancement s'écrit :

mol/L	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	$+3\text{H}_2\text{O}$	$=2\text{CrO}_4^{2-}$	$+2\text{H}_3\text{O}^+$
$t=0$	c	excès	-	-
éq.	$c - \frac{h}{2}$	excès	h	h

La loi de GULDBERG et WAAGE donne :

$$K = \frac{[\text{CrO}_4^{2-}]^2 [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]} = \frac{h^4}{c - \frac{h}{2}}$$

$$\text{d'où } h^4 + K \frac{h}{2} - Kc = 0$$

3. On résout cette équation à la machine. On obtient les résultats suivants :

c	0,1 mol/L	10^{-3} mol/L	10^{-5} mol/L
pH	3,85	4,35	4,94

4. L'autoprotolyse de l'eau s'écrit :



La quantité d'ions H_3O^+ apportés par cette réaction est la même que celle des ions HO^- . La loi de GULDBERG et WAAGE $K_e = h[\text{HO}^-]$ conduit à :

$$[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{h} = [\text{H}_3\text{O}^+_{\text{autoprotolyse}}]$$

Si $\frac{K_e}{h} \ll h$ on peut négliger $[\text{H}_3\text{O}^+_{\text{autoprotolyse}}]$.

Les calculs numériques donnent les résultats suivants en mol/L :

c	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}
h	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
K_e/h	$7,1 \cdot 10^{-11}$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$8,7 \cdot 10^{-10}$

On constate que dans tous les cas étudiés ici, on a eu raison de négliger l'autoprotolyse de l'eau.

5. Lorsque les ions $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ réagissent peu $\frac{h}{2} \ll c$ et la loi de GULDBERG et WAAGE conduit à $K \simeq \frac{h^4}{c}$ d'où on tire :

$$\text{pH} = \frac{1}{4}(\text{p}K + \text{p}c)$$

Etudions les trois cas proposés ici, avec les concentrations exprimées en mol/L :

c	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}
h	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
calcul exact	3,85	4,35	4,94
$\frac{1}{4}(\text{p}K + \text{p}c)$	3,85	4,35	4,85

L'approximation est correcte pour les concentrations 10^{-1} et 10^{-3} mol/L, elle ne l'est plus dans le cas 10^{-5} mol/L.

Lorsque la concentration devient faible, les ions réagissent davantage et l'approximation $h \ll c$ n'est plus valable.

6. Etudions les trois cas proposés ici, avec les concentrations exprimées en mol/L :

c	10^{-1}	10^{-3}	10^{-5}
$[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}] = h$	$1,4 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$
$[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = c - \frac{h}{2}$	0,0999	$9,8 \cdot 10^{-4}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$

Pour les concentrations 10^{-1} et 10^{-3} mol/L, $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]$ prédomine. Dans le cas 10^{-5} mol/L, c'est $[\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}]$ qui prédomine.

Lorsqu'on a l'égalité $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = [\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}]$, la loi de Guldberg et Waage donne $K = h^3$ d'où $h = \sqrt[3]{K} = 1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/L soit

$$\text{pH} = 4,8$$

D'où on tire c_0 par $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = c_0 - \frac{h}{2} = h$, soit

$$c_0 = \frac{3h}{2} = 2,4 \cdot 10^{-5} \text{ mol/L}$$