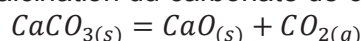


DS3 : Physique-Chimie*Les calculatrices sont interdites**Ni les téléphones cellulaires !!*
Thermodynamique de réactions chimiques
Interférences à deux sources ponctuelles
Les disques optiques numériques
Exercice 1 : Calcination du carbonate de calcium

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $\text{CaCO}_{3(s)}$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $\text{CaO}_{(s)}$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $\text{Ca}(\text{OH})_{2(s)}$.

La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium selon la réaction :



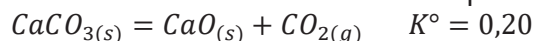
13. Calculer la variance d'un système pour lequel la réaction de calcination du carbonate de calcium conduirait à un état d'équilibre. Conclure.
14. Calculer, à l'aide des grandeurs fournies ci-après l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ ainsi que l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ de la réaction de calcination du carbonate de calcium à 1000K.

Enthalpies standards de formation $\Delta_f H^\circ$ et entropies molaires standards S_m° à 1 000 K :

Composé	$\Delta_f H^\circ$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	S_m° (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$)
$\text{CaO}_{(s)}$	- 600	105
$\text{CaCO}_{3(s)}$	- 1 100	225
$\text{CO}_{2(g)}$	- 350	270
$\text{O}_{2(g)}$	0	205

15. Commenter le signe de ces grandeurs et proposer une optimisation des conditions de calcination du carbonate de calcium.
16. Si le carbonate de calcium solide est introduit à 300 K dans un réacteur fonctionnant en mode adiabatique, est-il possible d'envisager que la réaction de calcination du carbonate de calcium soit thermiquement auto-entretenu à 1 000 K ?

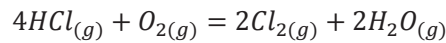
A 1100 K, on introduit $n = 0,10$ mol de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V . Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction :



17. Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone entre autre.
18. Dans un récipient indéformable de volume 10,0L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 1100 K, on introduit 0,10 mole de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra $\frac{1}{RT} \approx 1,1 \times 10^{-4} \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}$.
19. On réitère l'expérience avec un récipient de volume 100,0 L. Quelle est la composition du système à l'équilibre ? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur ? On prendra $RT \approx 9,1 \times 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$.
20. Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction de son volume variable.

Exercice 2 : Production de dichlore par le procédé DEACON

En présence d'un catalyseur à base de sulfate ou de chlorure de cuivre déposé sur de la pierre ponce, le dichlore peut être préparé vers 800 K par oxydation du chlorure d'hydrogène selon l'équilibre de Deacon :



On néglige l'influence de la température sur les enthalpies standard de formation :

	$HCl_{(g)}$	$H_2O_{(g)}$
Enthalpies standard de formation vers 900 K $\Delta_f H^\circ (kJ.mol^{-1})$	-92	-242

3.1. Influence de la température sur l'équilibre

Soit un système contenant initialement exclusivement un mélange stœchiométrique de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$ ($n_{HCl}^i = 4,0 \text{ mol}$) et de dioxygène $O_{2(g)}$ ($n_{O_2}^i = 1,0 \text{ mol}$).

- Q14.** En tenant compte du fait que les réactifs sont introduits dans des proportions stœchiométriques et que les produits sont formés dans les mêmes proportions, calculer la variance du système (nombre de degrés de liberté à l'équilibre).
- Q15.** Indiquer les valeurs des enthalpies standard de formation $\Delta_f H^\circ$ pour le dioxygène $O_{2(g)}$ et pour le dichlore $Cl_{2(g)}$. Justifier la réponse.
- Q16.** Calculer l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\circ$. Indiquer – en justifiant brièvement – l'influence d'une élévation de la température sur la constante d'équilibre.
- Q17.** Expliquer pourquoi choisir, lors de la synthèse industrielle, une température comprise entre 700 K et 900 K plutôt qu'une température proche de 300 K.

3.2. Choix de la température d'équilibre

Dans le système précédent, la pression $P = 1,0 \text{ bar}$ est maintenue constante. L'équilibre de Deacon étant renversable, on cherche à connaître la température finale T_f au-dessus de laquelle le taux d'avancement final τ est inférieur à 0,50.

- Q18.** Déterminer la composition du système à l'équilibre thermodynamique dans le cas où $\tau = 0,50$.
- Q19.** En déduire la valeur de la constante d'équilibre $K^\circ(T_f)$ à la température T_f . Le résultat pourra être présenté sous forme d'une fraction irréductible.

On obtient $K^\circ(T_f) \approx 5,6 \cdot 10^{-1}$.

A la température $T' = 450 \text{ K}$, la constante d'équilibre $K^\circ(T')$ est égale à $3,2 \cdot 10^6$. On note R la constante des gaz parfaits ($R = 8,3 \text{ J.mol}^{-1}.K^{-1}$).

- Q20.** Rappeler la relation de Van't Hoff. Après intégration, exprimer T_f en fonction de $K^\circ(T_f)$, $K^\circ(T')$, $\Delta_r H^\circ$, R et T' .

On obtient $T_f = 9,0 \cdot 10^2 \text{ K}$.

3.3. Choix de la température initiale

On cherche à déterminer quelle doit être la température initiale T_i pour que le système précédent – siège d'une transformation chimique supposée isobare et réalisée dans un réacteur calorifugé – atteigne la température T_f une fois l'équilibre thermodynamique établi.

Q21. Montrer que la variation d'enthalpie entre l'état initial et l'état d'équilibre thermodynamique s'annule.

On donne les capacités calorifiques molaires standard isobares – pour lesquelles on néglige l'influence de la température.

	$HCl_{(g)}$	$O_{2(g)}$
$C_{p,m}^{\circ} (J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1})$	29	29

Q22. En détaillant la réponse, exprimer T_i en fonction de T_f , $\Delta_r H^{\circ}$, $C_{p,m}^{\circ}(HCl_{(g)})$, $C_{p,m}^{\circ}(O_{2(g)})$ et τ . Déterminer la valeur numérique de T_i (rappel : $\frac{116}{29} = 4$).

3.4. Optimisation du procédé chimique

La température étant imposée, on cherche désormais à déterminer les conditions permettant d'optimiser le procédé Deacon. Pour cela, on considère un système contenant :

- une quantité n_1 de chlorure d'hydrogène $HCl_{(g)}$;
- une quantité n_2 de dioxygène $O_{2(g)}$;
- une quantité n_3 de dichlore $Cl_{2(g)}$;
- une quantité n_4 d'eau $H_2O_{(g)}$;
- une quantité n_5 de diazote $N_{2(g)}$.

On désigne par n_{tot} la quantité de matière totale.

Q23. Exprimer le quotient de réaction Q en fonction de n_1 , n_2 , n_3 , n_4 , n_{tot} , P et P° .

Q24. Indiquer à quoi est égal le quotient de réaction si l'équilibre thermodynamique est initialement établi.

On fait subir au système initialement à l'équilibre thermodynamique une élévation de la pression, à température et composition constantes.

Q25. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Q26. Expliquer pourquoi, lors de la synthèse industrielle, la pression est malgré tout choisie égale à 1,0 bar.

On introduit dans le système initialement à l'équilibre thermodynamique du diazote (gaz inerte) à température et pression constantes.

Q27. Prévoir comment varie le quotient de réaction. En déduire dans quel sens est déplacé l'équilibre de Deacon.

Q28. Justifier, lors de la synthèse industrielle, l'emploi d'air plutôt que de dioxygène pur (obtenu par distillation de l'air liquide).

Exercice 3 : Allure des interférences suivant la position du détecteur

L'espace est rapporté à un repère orthonormé direct $\mathcal{R} = (O, xyz)$. Des interférences lumineuses sont obtenues à l'aide d'un dispositif interférentiel permettant de créer deux sources ponctuelles cohérentes S_1 et S_2 à partir d'une même source ponctuelle monochromatique de longueur d'onde dans l'air λ . Les deux sources S_1 et S_2 , distantes de a , émettent des ondes lumineuses sphériques en phase et de même intensité (ou éclairement) I_0 . Le milieu S du segment S_1S_2 est situé sur l'axe Ox . L'écran d'observation est placé dans le plan yOz à la distance d de S . Le dispositif interférentiel est placé dans l'air d'indice 1. Il permet d'orienter l'axe des sources, soit parallèlement à l'écran selon l'axe Oz (**figure 1**), soit perpendiculairement à l'écran selon l'axe Ox (**figure 2**).

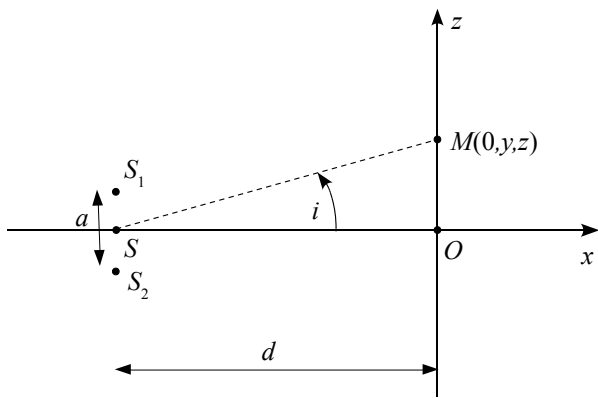


Figure 1

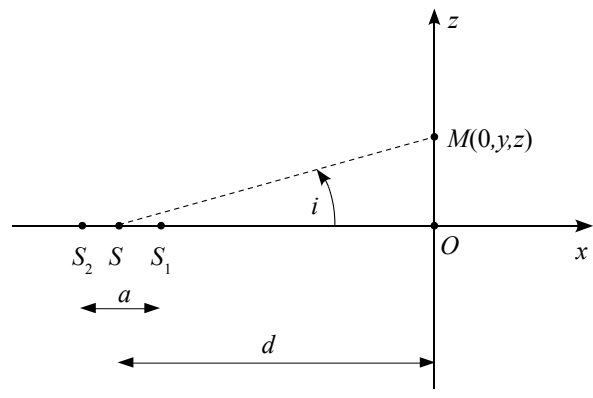


Figure 2

I.1.1. Exprimer l'intensité lumineuse (ou l'éclairement) $I(M)$ en un point $M(0, y, z)$ de l'écran en fonction de l'intensité I_0 de chacune des sources et du déphasage $\Delta\phi(M)$ au point M entre les deux ondes issues de S_1 et S_2 .

I.1.2. Relier $\Delta\phi(M)$ à la différence de marche géométrique $\Delta L(M)$ au point M entre les deux ondes lumineuses provenant des sources S_1 et S_2 et atteignant M .

I.1.3. On se place dans le cas où l'axe des deux sources est parallèle au plan de l'écran (**figure 1**, page 2). Pour observer des interférences, le dispositif interférentiel est éclairé avec une source monochromatique de longueur d'onde $\lambda = 500 \text{ nm}$ et réglé de façon à obtenir une figure d'interférence dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre, avec $a = 1 \text{ mm}$ et $d = 1 \text{ m}$.

I.1.3.a. En fonction des réglages imposés au dispositif interférentiel, exprimer la différence de marche $\Delta L(M)$ en fonction de a , d et de la position du point M .

I.1.3.b. Exprimer l'intensité $I(M)$ sur l'écran d'observation en fonction de la position du point M .

I.1.3.c. Calculer l'ordre d'interférence p_0 au point O . Commenter.

I.1.3.d. Décrire l'allure de la figure d'interférence observée sur l'écran. Déterminer en fonction de a , λ et d la distance d_i entre deux franges brillantes (interfrange).

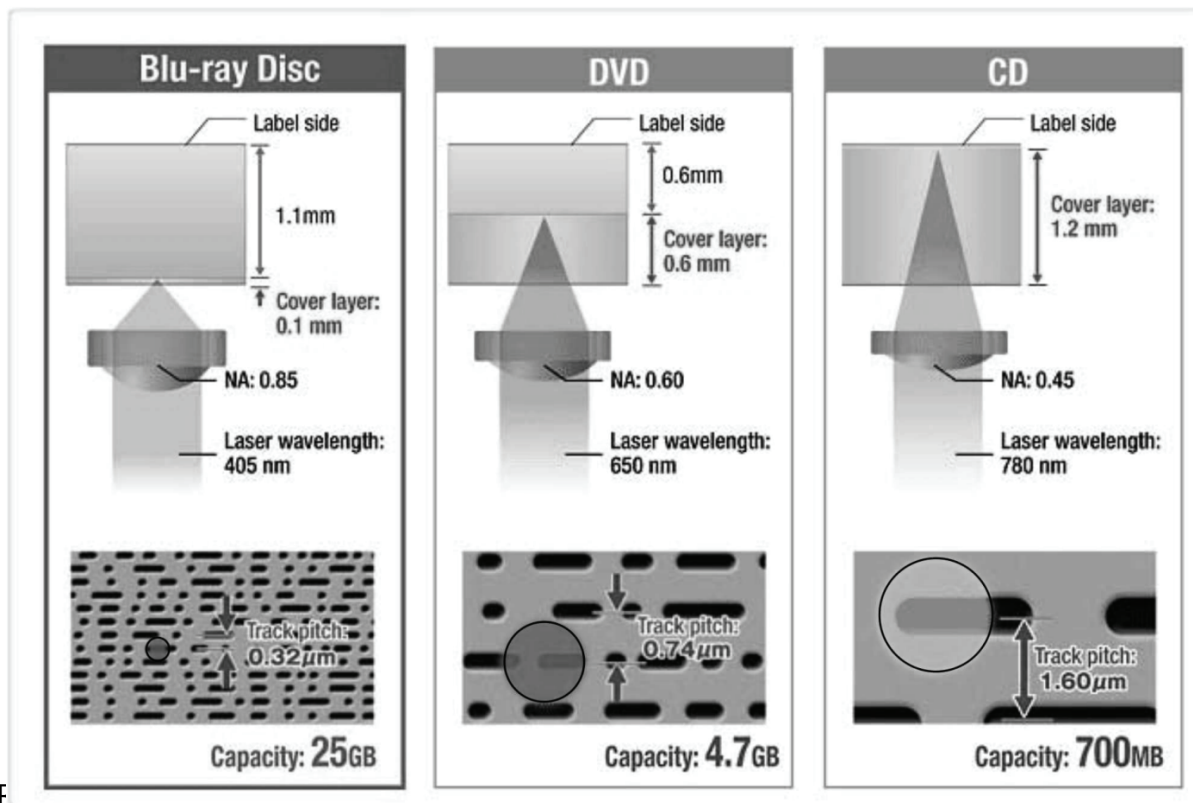
I.1.3.e. Application numérique : calculer la position du premier maximum d'intensité lumineuse situé en dehors du centre O de l'écran.

I.1.4. On se place maintenant dans le cas où l'axe des deux sources est perpendiculaire au plan de l'écran (**figure 2**, page 2). Le dispositif interférentiel est toujours éclairé avec la même source et il est réglé de façon à obtenir une figure d'interférence dont les dimensions sont de l'ordre du centimètre avec $a = 1 \text{ mm}$ et $d = 1 \text{ m}$.

I.1.4.a. En fonction des réglages imposés au dispositif interférentiel, montrer que la différence de marche $\Delta L(M)$ au point M s'exprime en fonction de a et de l'angle i , formé entre le segment SM et l'axe Ox par la relation :

$$\Delta L(M) = a \cos i.$$

Il sera judicieux d'utiliser l'égalité $S_1 M^2 = S M^2 + S S_1^2 - 2 \overrightarrow{SM} \cdot \overrightarrow{SS_1}$.



Les disques optiques numériques, communément appelés CD, DVD, HD- DVD, Blu-ray, etc, sont des objets courants de notre quotidien. La compréhension de leur fonctionnement fait appel à de nombreux domaines de la physique et nous allons tenter d'en aborder quelques-uns.



I. Le CD

Les informations stockées sur un CD sont enregistrées sous forme numérique sur une seule piste qui s'enroule en spirale sur le disque.

Q.1 Déterminer la valeur numérique de la surface utile du CD, c'est-à-dire celle contenant l'information.

L

Q.2 Estimer la longueur totale L de la piste.

Q.3 En déduire la durée maximale d'un enregistrement et comparer cette valeur aux données disponibles.

II. Traitement numérique du signal

Les informations audio stockées sur le CD ont été préalablement numérisées.

Q.4 Quel est le domaine fréquentiel correspondant au domaine audible ?

Q.5 Préciser la fréquence à laquelle sont échantillonnées les informations sonores enregistrées sur le CD et justifier la valeur choisie.

Q.6 En utilisant la durée maximale d'enregistrement et les données du paragraphe « Format du signal numérisé » du **document B1**, retrouver la capacité de stockage affichée par le fabricant.

On rappelle que 1 ko = 1 000 octets, 1 kio=1 024 octets et qu'un octet contient 8 bits.

III. Principe de la lecture des CD, DVD et Blu-ray

La lecture d'un CD repose sur l'analyse de la lumière qu'il réfléchit. La source employée est une diode laser assimilée à une source ponctuelle et monochromatique. Elle est placée au foyer objet d'une lentille convergente L_1 de distance focale image f_1' , de façon à produire un faisceau cylindrique de diamètre $D = 2,5 \text{ mm}$ parallèle à l'axe optique. Une seconde lentille L_2 de distance focale image f_2' , appelée *lentille de focalisation*, concentre le faisceau sur la face réfléchissante du CD où sont gravées les informations à lire.

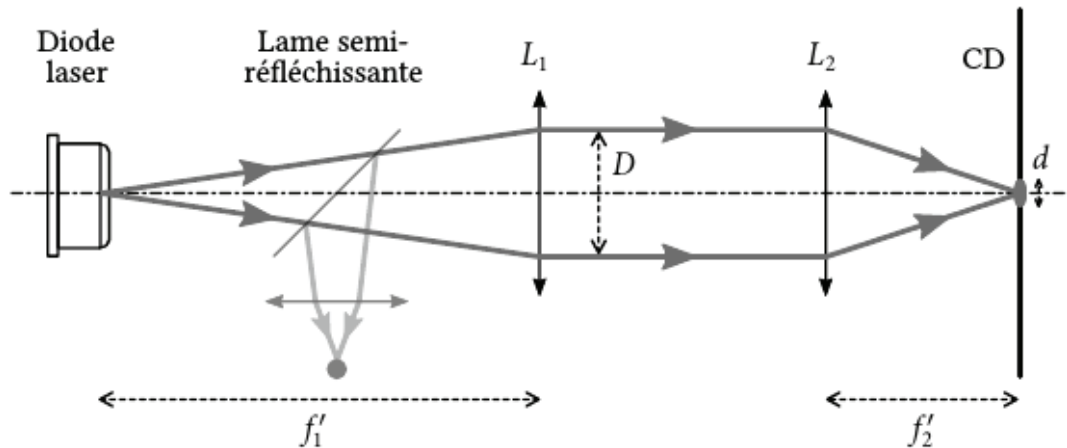
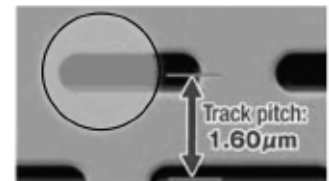


Figure B1 - Bloc optique de lecture

On constate que l'image obtenue sur le CD n'est pas parfaitement ponctuelle. Il s'agit d'une tache circulaire, appelée *spot*, dont le diamètre d dépend notamment de la longueur d'onde de la source (λ_0 dans l'air) et de l'indice n du milieu traversé, le polycarbonate ici. On admet que ce diamètre est donné par la relation :

$$d = 1,22 \frac{\lambda_0}{n \times (NA)} \text{ où } (NA) \text{ est l'ouverture numérique (Numerical Aperture en anglais).}$$

Afin de lire correctement les données, la dimension du spot ne doit couvrir qu'une seule piste à la fois (voir **figure B2**).



Q.7 Justifier que l'image obtenue sur le CD n'est pas ponctuelle.

Q.8 Déterminer le diamètre maximal du spot permettant de lire correctement le CD **Figure B2**

Q.9 Calculer le diamètre réel d du spot pour un CD. Ce résultat est-il en accord avec la **question Q.8** ? Expliquer.

Q.10 Justifier numériquement en quoi les technologies DVD ou Blu-ray sont supérieures au CD.

Q.11 On admet que la valeur de l'ouverture numérique, (NA) , s'obtient par la relation

$$(NA) = \frac{D/2}{\sqrt{(D/2)^2 + f_2'^2}}. \text{ En déduire la valeur numérique de la distance focale } f_2' \text{ de la}$$

lentille L_2 utilisée pour lire un CD.

(

D f

()

Afin d'atteindre les données, le faisceau issu de la lentille L_2 doit traverser la couche de polycarbonate transparente. Plusieurs trajectoires des rayons lumineux peuvent être envisagées.

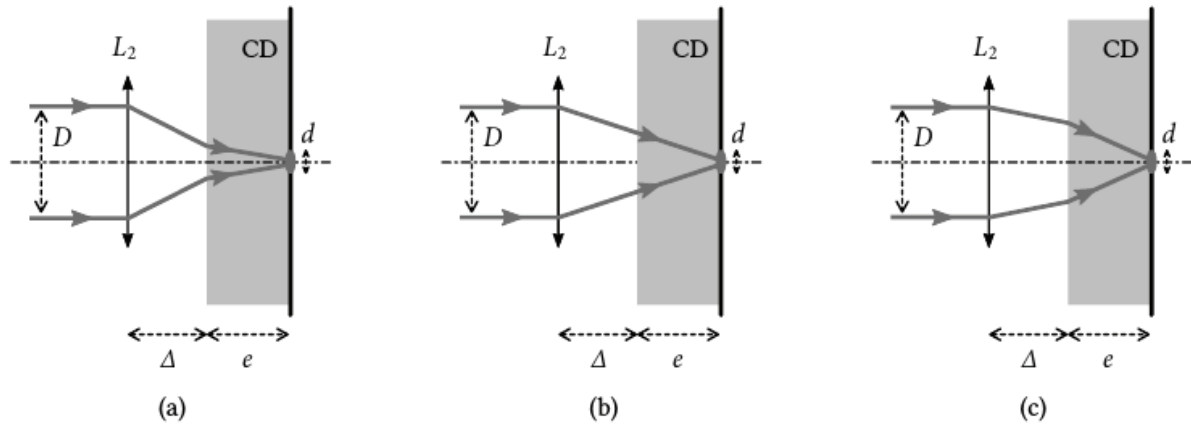


Figure B3

Q.12 Parmi les trajectoires (a), (b) et (c) de la **figure B3**, justifier quelle est la seule plausible.

Q.13 L'épaisseur e à traverser étant celle du CD, déterminer l'expression littérale puis numérique de la distance Δ qui sépare la lentille L_2 de la face avant du CD en fonction de f_2' , n et e .

On supposera les conditions de Gauss vérifiées.

La couche réfléchissante du CD n'est pas plane. Elle est constituée de creux, aussi appelés *alvéoles*, de largeur constante, de longueur variable et d'épaisseur constante h (voir **figure B4**). On appelle *plat* les parties séparant les alvéoles.

Q.14 On suppose que le faisceau éclaira en partie un *plat* et en partie un *creux*. Exprimer la différence de phase entre un rayon qui se réfléchit dans une alvéole et un rayon qui se réfléchit sur un *plat*, en fonction de n , λ_0 et h .

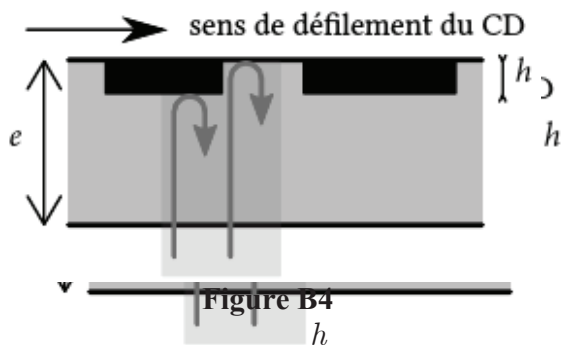


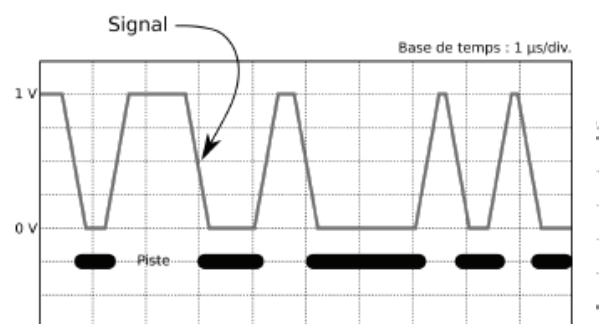
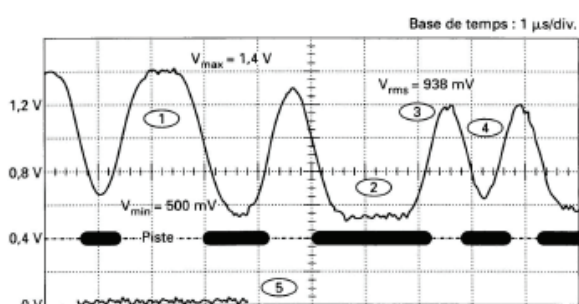
Figure B4

Q.15 En déduire l'expression littérale puis la valeur numérique de la profondeur h minimale d'une alvéole correspondant à des interférences destructrices des deux rayons réfléchis. Comparer ce résultat aux données disponibles.

Pourquoi l'intensité enregistrée dans ce cas n'est-elle pas nulle mais seulement minimale ?

IV. Filtrage du signal

Le faisceau réfléchi sur le CD retransverse les lentilles L_2 puis L_1 avant d'être dirigé vers un photodétecteur par la lame semi-réfléchissante (voir **figure B1**). La tension aux bornes de ce photodétecteur est proportionnelle à l'intensité reçue (voir **figure B5a**). Ce signal est mis en forme avant d'être traité par l'étage de filtrage (voir **figure B5b**).



On souhaite réaliser un circuit permettant de détecter la présence d'un « 1 », tout le reste étant considéré comme un « 0 ».

Q.16 Faut-il utiliser un filtre permettant de détecter les hautes fréquences ? Les basses fréquences ? Les fronts montants ? Les fronts descendants ? Les paliers de haute tension ? Les paliers de basse tension ? Justifier vos réponses. $R = 1 \text{ k}\Omega$

Q.17 On dispose d'une résistance de valeur $R = 1 \text{ k}\Omega$. Le filtrage évoqué à la **question Q.16** peut

- être réalisé :
- soit à l'aide d'un filtre contenant la résistance R et un condensateur C ;
 - soit à l'aide d'un filtre contenant la résistance R et une bobine d'inductance L .

Proposer un montage effectuant le filtrage demandé et préciser une valeur possible du composant choisi L ou C , en justifiant la démarche employée.

V. Thermodynamique de l'écriture sur le CD

Les CD réinscriptibles (CD-RW) sont constitués d'une couche photosensible qui, sous l'effet de la chaleur induite par le laser, peut fondre. Si la fusion est de courte durée sous une forte puissance, le matériau refroidit sous forme amorphe et opaque. Si la fusion est de longue durée sous faible puissance, le matériau refroidit sous forme cristalline et redevient transparent.

La couche photosensible est caractérisée par une masse volumique $\mu = 3,00 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$, une capacité thermique massique $c = 2,50 \cdot 10^2 \text{ J.K}^{-1}.\text{kg}^{-1}$ et une enthalpie massique de changement d'état (fusion) $L = 1,00 \cdot 10^5 \text{ J.kg}^{-1}$ à la température de fusion $T_f = 900 \text{ K}$.

Le CD est initialement à la température $T_0 = 300 \text{ K}$, on note $P = 14,0 \text{ mW}$ la puissance reçue sous forme thermique par la masse $m = 2,85 \cdot 10^{-15} \text{ kg}$ de matériau photosensible.

Q.18 Déterminer l'expression littérale puis la valeur numérique du transfert thermique Q nécessaire pour faire fondre une masse m de matériau photosensible.

Q.19 En déduire la durée pendant laquelle la masse m doit être illuminée pour réaliser cette fusion.

Q.20 Comparer la distance parcourue par le faisceau durant la fusion à la longueur d'une alvéole. Conclure.

FIN DU SUJET

Annexes documentaires

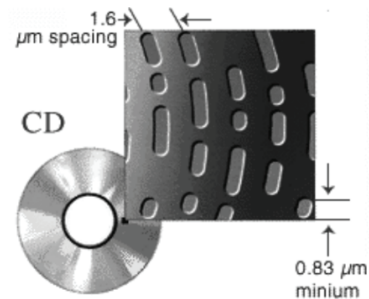
Document B1 - Le CD

Détails physiques

Les disques compacts sont constitués d'une galette de polycarbonate (indice optique 1,55) de 1,2 mm d'épaisseur recouvert d'une fine couche d'aluminium (au début, c'était d'une couche d'or et c'est encore le cas actuellement sur les disques à longue durée de vie) protégée par un film de laque. Ce film peut aussi être imprimé pour illustrer le disque. Les techniques d'impression sont l'offset et la sérigraphie. Les différentes couches sont déposées par la machine à l'état liquide au centre du disque et réparties sur la surface par la force centrifuge, afin de garantir une répartition uniforme.

Sur un CD standard, les informations sont codées sur une piste en spirale constituée d'alvéoles moulées dans le polycarbonate.

Chaque alvéole mesure 500 nm de large et sa longueur varie entre 833 nm et 3,5 μm selon l'information à coder. L'espace entre les pistes est de 1,6 μm . Pour se donner une idée des dimensions, si le disque était mis à l'échelle d'un stade de foot, une alvéole aurait la taille d'un grain de sable. La spirale commence au centre du disque pour se terminer en périphérie, ce qui autorise plusieurs tailles de disques.



Un CD est lu par une diode laser de longueur d'onde 780 nm à travers la couche de polycarbonate. La différence de profondeur entre une alvéole (creux) et la surface plane (bosse) est d'un quart de la longueur d'onde du laser, ce qui permet d'avoir un déphasage d'une demi-longueur d'onde entre une réflexion du laser dans une alvéole et sur la surface plane. L'interférence destructive causée par cette réflexion réduit l'intensité de la lumière réfléchie dans une alvéole comparée à une réflexion sur la surface plane. En mesurant cette intensité avec une photodiode, on est capable de lire les données sur le disque.

Les creux et les bosses ne représentent pas les « 0 » et les « 1 » des informations binaires. C'est le passage d'un creux à une bosse ou d'une bosse à un creux qui indique un « 1 ». On appelle cela un « front ». S'il n'y a pas de passage bosse-creux, alors il s'agit d'un « 0 ».

Taille physique et structure logique

- Diamètre maximum : 120 mm
- Diamètre du trou central : 15 mm
- Du centre vers la périphérie, on distingue cinq zones dont trois contiennent de l'information.
 - 1) La zone centrale transparente sans information logique (mais un numéro de référence de production). Elle s'étend du rayon 7,5 mm au rayon 23 mm.
 - 2) La zone *Lead-in* contient des informations décrivant le contenu du support (ces informations sont stockées dans la table des matières). Elle s'étend du rayon 23 mm au rayon 25 mm.
 - 3) La zone *Program* contient les données et commence à partir d'un rayon de 25 mm, elle s'étend jusqu'à un rayon de 58 mm et peut contenir l'équivalent de 74 minutes de données. Elle peut contenir un maximum de 99 pistes (ou sessions) d'une longueur minimale de 4 secondes.
 - 4) La zone *Lead-Out* contient des données nulles (du silence pour un CD audio) et marque la fin du CD. Elle commence au rayon 58 mm et mesure 1 mm d'épaisseur (radialement). Elle doit ainsi contenir au minimum 6 750 secteurs, soit 90 secondes de silence à la vitesse minimale (1X).
 - 5) La zone extérieure transparente sans information en bord du disque. Elle s'étend du rayon 59 mm au rayon 60 mm.

Vitesse et capacité de stockage

Les spécifications du disque compact recommandent une vitesse linéaire de $1,2 \text{ m.s}^{-1}$ et un pas entre les pistes de $1,6 \mu\text{m}$. Cela conduit sur un CD-ROM (74 minutes) de 120 mm de diamètre à 747 Mio (783 Mo) de données audio.

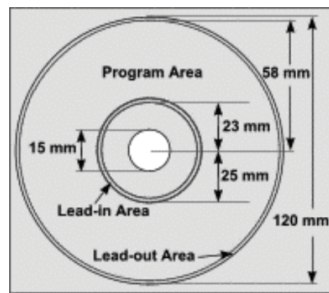
Format du signal numérisé

Nombre de canaux	2 canaux (enregistrement sur 4 canaux possible)
Quantification	16-bit linéaire
Fréquence d'échantillonnage	44,1 kHz
Code correcteur d'erreurs	Cross Interleaved Reed-Solomon Code (CIRSC)
Code d'enregistrement	Eight-to-Fourteen Modulation (EFM)

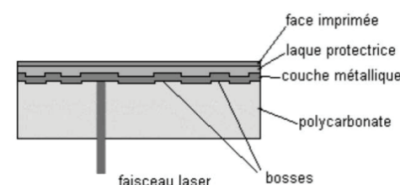
Représentations



La piste en spirale



La structure logique



Les différentes couches

Document B2 - CD, DVD et Blu-ray

Quelques-unes des différences entre les technologies CD, DVD et Blu-ray sont présentées ci-dessous, parmi lesquelles la longueur d'onde, l'ouverture numérique (notée NA), l'écart entre pistes et la capacité de stockage.

