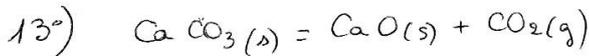


Corrigé du DS3**Exercice 1 : Calcination**

Variance $\nu = X - Y$ avec X : nombre de paramètres intensifs décrivant le système
 Y : nombre de relations entre ces paramètres

ici $X = 3$: P, T, P_{CO_2}
 $Y = 2$: $K^\circ, P = P_{\text{CO}_2}$ } système monovariant $\boxed{\nu = 1}$
 L'équilibre ne peut pas être déplacé
 Il sera forcément rompu

14°) Par utilisation de la loi de Hess.

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2(g)) + \Delta_f H^\circ(\text{CaO}(s)) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3(s)) = -350 - 600 - (-1100)$$

$$\Delta_r H^\circ = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_r S^\circ = S_m^\circ(\text{CO}_2(g)) + S_m^\circ(\text{CaO}(s)) - S_m^\circ(\text{CaCO}_3(s)) = 270 + 105 - 225 = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

15°) $\Delta_r H^\circ > 0$: la réaction est endothermique

$\Delta_r S^\circ > 0$: il y a augmentation du "désordre" dans le système

D'après la loi de Van't Hoff, une augmentation de température favorisera la réaction dans le sens direct endothermique

D'après la loi de Le Châtelier, une baisse de pression favorisera le sens direct de réaction

La calcination du carbonate de calcium sera optimisée en travaillant à basse pression et haute température

16°) La réaction étant endothermique, elle ne peut pas être auto-entretenue à 1000K si le carbonate de calcium est introduit à 300K

$$17^\circ) \boxed{K^\circ = \frac{P_{\text{CO}_2, \text{eq}}}{P^\circ}} \quad (\text{l'activité des solides étant égale à } 1)$$

18°)

	$\text{CaCO}_3(s) = \text{CaO}(s) + \text{CO}_2(g)$		
	qtés de matière (mol)		
Etat initial	0,10	0	0
Equilibre	$0,10 - \xi_{\text{eq}}$	ξ_{eq}	ξ_{eq}

En assimilant CO_2 à un gaz parfait

$$K^\circ = \frac{\xi_{\text{eq}} RT}{P^\circ V}$$

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{K^\circ P^\circ V}{RT}$$

A.N

$$\xi_{\text{eq}} = \frac{1,10 \cdot 20 \cdot 10^{-2} \times 10^5 \times 10,0 \cdot 10^{-3}}{8,314 \cdot 1000} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol}$$

A l'équilibre il reste $7,8 \cdot 10^{-2}$ mol de $\text{CaCO}_3(s)$
 Il a été formé $2,2 \cdot 10^{-2}$ mol de $\text{CaO}(s)$ et de $\text{CO}_2(g)$

D'où la pression $P_{\text{eq}} = P_{\text{CO}_2, \text{eq}} = K^\circ P^\circ = \boxed{0,20 \text{ bar}}$

19°) Si $V = 100 \text{ L}$, le nouvel avancement à l'équilibre est $\xi'_{\text{eq}} = 10 \xi_{\text{eq}} = 2,2 \cdot 10^{-1} \text{ mol}$
 Valeur impossible à atteindre car supérieure à la quantité initiale de CaCO_3

La réaction s'arrêtera lorsque tout CaCO_3 aura été consommé (donc pour un avancement de $0,10 \text{ mole} = \xi_f$)

Dans l'état final il y aura dans le récipient $0,10 \text{ mol de CaO}_{(s)}$ et $0,10 \text{ mol de CO}_2(g)$

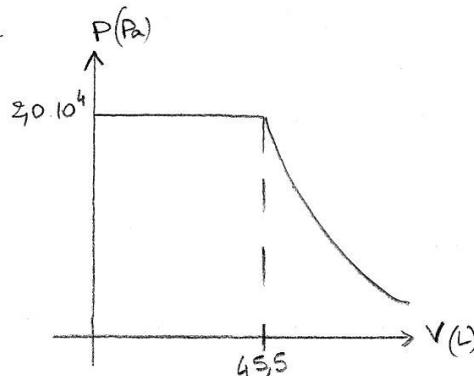
Soit une pression finale $P_f = \frac{\xi_f RT}{V} = \frac{0,10 \times 8,31 \times 10^3}{100 \cdot 10^{-3}} = 9,1 \cdot 10^3 \text{ Pa} = P_f$

20°) Tant que l'équilibre existe, la pression du système sera $P_{eq} = 0,2 \text{ bar} = 2,0 \cdot 10^4 \text{ Pa}$
 Déterminons le volume critique pour lequel la totalité de CaCO_3 est consommée

$$V_{\text{critique}} = \frac{\xi_f RT}{P^{\circ} K^{\circ}} = \frac{10^{-1} \times 8,31 \cdot 10^3}{10^5 \times 2 \cdot 10^{-1}} = 4,155 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 = 41,55 \text{ L}$$

Une fois ce volume dépassé, la pression diminue en fonction de $\frac{1}{V}$

D'où l'allure de la courbe de variation de la pression dans le réacteur en fonction du volume

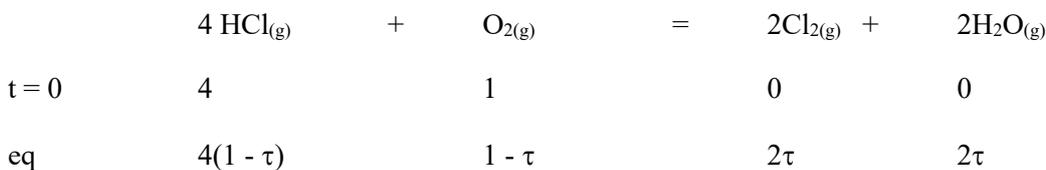


Exercice 2 : DEACON

Q14. La variance v vaut $v = X - Y$ où X est le nombre de paramètres intensifs du système et Y le nombre de relations entre ces paramètres intensifs.

X : p , 4 pressions partielles, $T \Rightarrow X = 6$

On fait un tableau d'avancement :



Y : loi d'action de masse, loi de Dalton, $p_{\text{Cl}_2} = p_{\text{H}_2\text{O}}$, $p_{\text{HCl}} = 4p_{\text{O}_2}$ donc $Y = 4$.

La variance vaut donc $v = 2$.

Q15. Ces corps sont des corps **simples dans leur état le plus stable thermodynamiquement à T et p°** (état standard de référence) donc leur enthalpie standard de formation est **nulle**.

On peut aussi dire que $\text{O}_2(g)$ et $\text{Cl}_2(g)$ sont les états standard de référence des éléments chlore et oxygène à T et p° .

Q16. Loi de Hess : $\Delta_r H^\circ = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^\circ$.

$$\Delta_r H^\circ = 2 \cdot (-242) + 2 \cdot (0) - 1 \cdot (0) - 4 \cdot (-92)$$

$\Delta_r H^\circ = -116 \text{ kJ.mol}^{-1}$

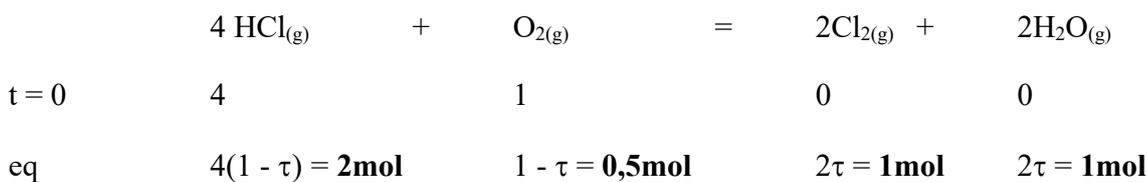
Cette réaction est **exothermique** ($\Delta_r H^\circ < 0$) donc une augmentation de température favorise la réaction dans le **sens indirect (principe de modération de Van't Hoff)** : **la constante d'équilibre diminue quand T augmente.**

On peut aussi répondre en utilisant la loi de Van't Hoff mais demandé en Q20 donc pas fait ici.

Q17. Une augmentation de température défavorise la réaction donc on le choix d'une température relativement élevée n'est pas fait pour des raisons thermodynamiques.

D'après la loi d'Arrhenius, la constante de vitesse augmente avec la température : $k = Ae^{-E_a/RT}$ donc on peut avoir intérêt à augmenter la température pour des raisons cinétiques, pour augmenter la vitesse de la réaction.

Q18. On reprend le tableau d'avancement :



Rq : le terme « taux d'avancement » peut porter à confusion. Il s'agit du taux de conversion de O₂.

Q19. Loi d'action de masse :
$$K^\circ(T) = \frac{a_{Cl_2,eq}^2 a_{H_2O,eq}^2}{a_{O_2,eq} a_{HCl,eq}^4}$$

Pour un gaz, $a_i = p_i/p^\circ$ où p est la pression partielle du gaz i. Or, $p_i = \frac{n_i}{n_{tot,gaz}} \frac{p}{p^\circ}$ donc

$$K^\circ(T) = \frac{n_{Cl_2}^2 n_{H_2O}^2 n_{tot,gaz} p^\circ}{n_{O_2} n_{HCl}^4 P} = \frac{\tau^4 * (5-\tau) p^\circ}{16(1-\tau)^5 P} = \frac{0,5^4 * (4,5)}{16(0,5)^5} = \frac{4,5}{16(0,5)} = \frac{9}{16}$$

On trouve **$K^\circ(T) = 9/16 = 0,56$** .

Q20. Loi de Van't Hoff :
$$\boxed{\frac{d \ln(K^\circ(T))}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}}$$

Ce qui donne en intégrant en T_i et T_f ($\Delta_r H^\circ$ indépendant de T d'après l'énoncé) :

$$\ln K^\circ(T_f) - \ln K^\circ(T_i) = \frac{\Delta_r H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_i} - \frac{1}{T_f} \right)$$

$$\boxed{\frac{1}{T_f} = \frac{1}{T_i} + R \frac{\ln K^\circ(T_f) - \ln K^\circ(T_i)}{\Delta_r H^\circ}} \text{ (redonne bien 900 K).}$$

Q21. On applique le premier principe de la thermodynamique au mélange réactionnel (système fermé) entre T_i et T_f .

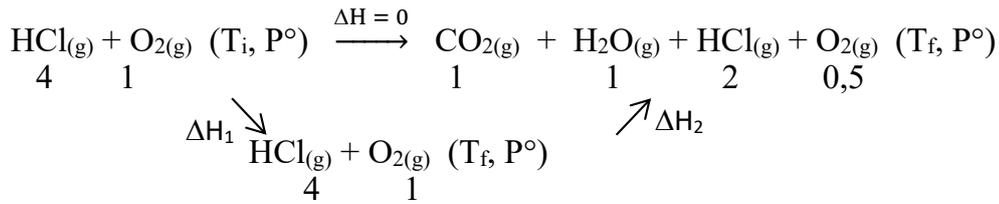
Pour un système fermé et une transformation isobare : $\Delta H = Q$.

Comme la transformation est supposée adiabatique (justifié si réaction rapide + milieu gazeux mauvais conducteur thermique), $Q = 0$.

D'où $\Delta H = 0$. L'enthalpie se conserve bien.

Q22. Il s'agit d'un calcul de **température de flamme**, exercice très classique.

H est une fonction d'état, on imagine, pour calculer sa variation, le cycle réversible suivant :



Transformation 1 : ΔH_1 est la variation d'enthalpie lors de l'échauffement isobare d'un mélange idéal de GP contenant : 1 mol de CO_2 , 4 mol de HCl :

$$\Delta H_1 = \int_{T_i}^{T_f} (C_p^0(\text{O}_{2(g)}) + 4C_p^0(\text{HCl}_{(g)})) dT$$

$$\Delta H_1 = (C_p^0(\text{O}_{2(g)}) + 4C_p^0(\text{HCl}_{(g)})) (T_f - T_i)$$

Transformation 2 : ΔH_2 est la variation d'enthalpie du système au cours d'une réaction à température et pression fixées : $\Delta H_2 = (\xi_f - \xi_i) \Delta_r H^\circ(T_f) = 0,5 \Delta_r H^\circ(T_f)$.

$$\Delta H = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 0 \Rightarrow \boxed{T_i = T_f + 0,5 \Delta_r H^\circ / (C_p^0(\text{O}_{2(g)}) + 4C_p^0(\text{HCl}_{(g)}))}$$

AN : $T_i = 900 - 0,5 * 116 * 10^3 / (5 * 29) = 900 - 4 * 10^3 * 0,1 = \mathbf{500 \text{ K}}$

Q23. On reprend la question 19 pour une composition quelconque, pas forcément à l'équilibre :

$$Q = \frac{n_{\text{Cl}_2}^2 n_{\text{H}_2\text{O}}^2 n_{\text{tot,gaz}}}{n_{\text{O}_2} n_{\text{HCl}}^4} \frac{p^\circ}{P} \text{ soit } \boxed{Q = \frac{n_4^2 n_3^2 n_{\text{tot}}}{n_2 n_1^4} \frac{p^\circ}{P}}$$

Q24. K° est le quotient de réaction à l'équilibre. Comme on est initialement à l'équilibre, $\boxed{K^\circ(T_i) = Q_i}$

Remarque : T_i est la température initiale pour les conditions du 3.4. (pas le T_i calculé dans Q22).

Q25. Si p augmente, Q diminue. Le système évolue dans le sens où $dG = \Delta_r G d\xi < 0$ pour une transformation monotherme et monobare donc dans le sens direct si $\Delta_r G < 0$. Or,

$$\boxed{\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{K^\circ(T)} \right)}$$

Ici, $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q}{Q_i} \right)$ est négatif puisque Q a diminué. **La réaction est**

donc déplacée dans le sens direct.

Cela est conforme au principe de modération de Le Chatelier : une augmentation isotherme de pression déplace l'équilibre dans le sens d'une diminution du nombre de moles de gaz donc le sens direct ici ($\Delta v_g = -1$).

Q26. La question précédente inciterait à travailler à pression élevée pour augmenter la production de dichlore mais c'est **plus pratique** de travailler à pression atmosphérique, surtout avec des gaz **dangereux** comme Cl_2 .

Q27. On augmente n_{tot} toutes choses égales par ailleurs donc Q augmente donc **la réaction est déplacée dans le sens indirect** (défavorable à la production de Cl_2).

Q28. Là encore, la question 27 inciterait à travailler avec de l'oxygène pur pour augmenter la production de Cl_2 . Cependant, c'est plus **coûteux** (liquéfaction de l'air énergivore) et cela présente des **risques** (stockage de gaz sous pression, risque d'explosion...).

Exercice 3 : Interférences à deux sources ponctuelles monochromatiques, synchrones et mutuellement cohérentes

I.1.1) "Formule" de FRESNEL (ou des interférences à 2 ondes).

$$I(M) = 2I_0 (1 + \cos \Delta\phi)$$

I.1.2) $\Delta\phi = \frac{2\pi \Delta L}{\lambda}$

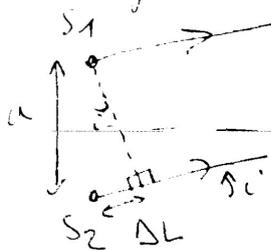
$\lambda \rightarrow$ longueur d'onde dans le vide.

I.1.3) a) $\left\{ \begin{array}{l} a \ll d \\ \lambda \ll d \end{array} \right\}$ à utiliser immédiatement \Rightarrow différence de marche approximée à cette 1^{ère}.

sous une inclinaison:

$$i \approx \tan i = \frac{z}{d}$$

dans cette approximation, on lit directement la différence de marche géométriquement:



soit $\Delta L = a \sin i \approx a i$

$$\Delta L \approx a \frac{z}{d}$$

b) $I(M) = 2I_0 \left(1 + \cos \left(\frac{2\pi a z}{d \lambda} \right) \right)$

c) Par définition: $p_0 = \frac{\Delta L(0)}{\lambda} = 0$
 \Rightarrow frange lumineuse $\hat{=}$ la longueur d'onde.

d) \perp différence de marche pour \perp inclinaison i
 \Rightarrow franges rectilignes sur l'écran.
 (dirigées suivant $y \perp$ à la fente).

Par définition: $d_i = |z_p - z_{p-1}| \quad (= \frac{\lambda d}{a})$.

avec pour les franges brillantes $p = k \text{ entier}$.

ou bien + simplement on cherche la périodicité spatiale sur z de l'intensité lumineuse

$$\cos \left(\frac{2\pi a z}{d \lambda} \right) = \cos \left(\frac{2\pi z}{d_i} \right) \Rightarrow d_i = \frac{\lambda d}{a}$$

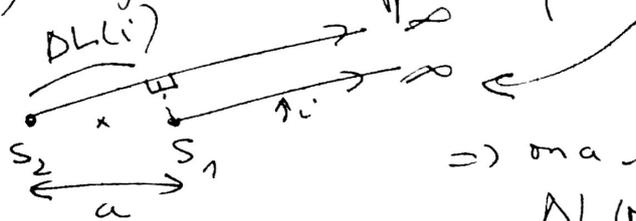
d_i est \perp très voisins des ordres de réfraction!

I.13 e) AN: premier max pour

$$d_i = \frac{\lambda d}{a} = \frac{500 \cdot 10^{-9} \times 1}{10^{-3}} = 0,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

$$d_i = 0,5 \text{ mm}$$

I.1.4) a) toujours en rappelant que $a \ll d$.



\Rightarrow on a immédiatement

$$DL(M_{\infty})_{i_{\infty}} = a \cos i'$$

\rightarrow l'énoncé suggère d'écrire:

$$\Delta L = (S_2 M) - (S_1 M)$$

$$\text{avec } (S_1 M) = S_1 M = \sqrt{SM^2 + SS_1^2 - 2SM \cdot SS_1}$$

\uparrow ordre 1 \uparrow ordre 2 \uparrow ordre 1
 SM SS1 SM \cdot SS1

et donc

$$(S_2 M) = S_2 M = \sqrt{SM^2 + SS_2^2 - 2SM \cdot SS_2}$$

$$\text{soit } \Delta L \approx SM \left(\left(1 - \frac{2SM \cdot SS_2}{SM^2} \right) - \left(1 - \frac{2SM \cdot SS_1}{SM^2} \right) \right)$$

\hookrightarrow ordre 2 négligé + DL de $\sqrt{1+\epsilon} \approx 1 + \frac{\epsilon}{2}$

$$\Delta L \approx \frac{SM}{SM} (SS_1 - SS_2) = \frac{SM}{SM} \times S_2 S_1$$

$$\Delta L \approx \vec{u}_{SM} \cdot S_2 S_1 = a \cos i'$$

vecteur unitaire
de direction donnée
par i'

(inutilément
long !)

b) $\Delta L(i) = a \cos i \approx a \left(1 - \frac{i^2}{2} \right)$ à l'ordre 2 en i .

ou $\tan i \approx i \approx \frac{\rho}{d}$ (\rightarrow notation proposée à la question suivante.)

$$\Rightarrow \Delta L(i) \approx a \left(1 - \frac{\rho^2}{2d^2} \right)$$

$$c) I(M) = 2I_0 \left(1 + \cos \frac{2\pi a \left(1 - \frac{r^2}{2d^2} \right)}{\lambda} \right)$$

d) en $l=0$

$$\Rightarrow I(M_0) = 2I_0 \left(1 + \cos \frac{2\pi a}{\lambda} \right)$$

et $p_0 = \frac{\Delta L(0)}{\lambda} = \frac{a}{\lambda}$ AN: $p_0 = \frac{10^{-3}}{500 \cdot 10^{-9}}$

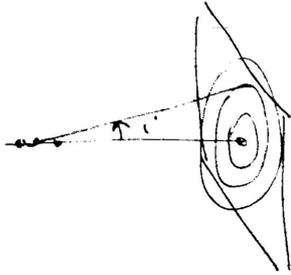
$$p_0 = \frac{10000}{5} = \underline{\underline{2000}}$$

Value totale et
approche

(les chiffres ne sont pas significatifs)

ne faut pas en déduire que la frange centrale est brillante par exemple!

e) Il s'agit d'une figure d'anneaux (c'est la inclinaison)



f) Premier rayon d'anneau brillant

$$\text{pour } \frac{a}{\lambda} \left(1 - \frac{r_1^2}{2d^2} \right) = \pm 0 - 1$$

(discontinuité de l'ordre avec le rayon)

$$\frac{a r_1^2}{2\lambda d^2} = 1$$

$$\Rightarrow r_1 = d \sqrt{\frac{2\lambda}{a}}$$

$$\text{AN: } r_1 = \sqrt{\frac{2 \times 500 \cdot 10^{-9}}{10^{-3}}} = \sqrt{10^{-3}} \approx 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ m}$$

$$\approx \underline{\underline{3 \text{ cm}}}$$

I.15) Pour des observations à l'infini, il faut procéder à l'écran d'une lentille convergente à distance focale.

Exercice 4 : Disques optiques numériques

Q.1 $S = \pi(58^2 - 25^2) \cdot 10^{-6} = 8,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$

Q.2 $L = \frac{S}{d} = \frac{8,6 \cdot 10^{-3}}{1,6 \cdot 10^{-6}} = 5,4 \text{ km}$

Q.3 $\Delta t = \frac{L}{v} = \frac{5,4 \cdot 10^3}{1,2} = 4,5 \cdot 10^3 \text{ s} = 75 \text{ min}$

Cette valeur est bien proche de celle annoncée par le document B1

Q.4 $f \in [20; 20000] \text{ Hz}$.

Q.5 $f_e = 44,1 \text{ kHz}$.

Cette fréquence est choisie de sorte à respecter la condition de Nyquist-Shannon, à savoir : $f_e > 2f_{\max}$ soit ici $f_e > 40 \text{ kHz}$, d'où la valeur de $44,1 \text{ kHz}^1$.

Q.6 Le nombre de bits sur deux canaux s'écrit : $2 \times 16 \times 44,1 \cdot 10^3 \text{ bit / s}$

Sur une durée de 74 min, on a donc : $74 \times 60 \times 2 \times 16 \times 44,1 \cdot 10^3 \text{ bit}$

Sachant que $1 \text{ Mo} = 8 \cdot 10^6 \text{ bit}$, on a donc : $\frac{74 \times 60 \times 2 \times 16 \times 44,1 \cdot 10^3}{8 \cdot 10^6} \text{ Mo}$

On retrouve bien 783 Mo !

Q.7 Le diaphragme d'ouverture de la diode laser produit un phénomène de diffraction inéluctable et le point image est finalement une tache d'Airy.

Q.8 $D_{\max} = \left(1,6 - \frac{0,5}{2} - \frac{0,5}{2}\right) \mu\text{m} \Rightarrow \boxed{D_{\max} = 1,1 \mu\text{m}}$

Q.9 $d = 1,22 \frac{\lambda_0}{n \times NA} = 1,22 \frac{780 \cdot 10^{-9}}{1,55 \times 0,45} = 1,4 \mu\text{m} < D_{\max}$

Cette valeur est en accord avec la précédente.

Q.10 Dans le DVD voir le Blu-ray, les longueurs d'ondes sont plus petites et les ouvertures numériques plus grandes, la tâche sur le support est plus petite qu'avec le CD permettant ainsi de rapprocher les alvéoles entre-elles et donc de stocker plus de données.

Q.11 $(NA)^2 = \frac{(D/2)^2}{(D/2)^2 + f_2'^2} \Rightarrow \boxed{f_2' = \frac{D}{2} \sqrt{\frac{1}{(NA)^2} - 1}}$ A.N. : $f_2' = 2,5 \text{ mm}$

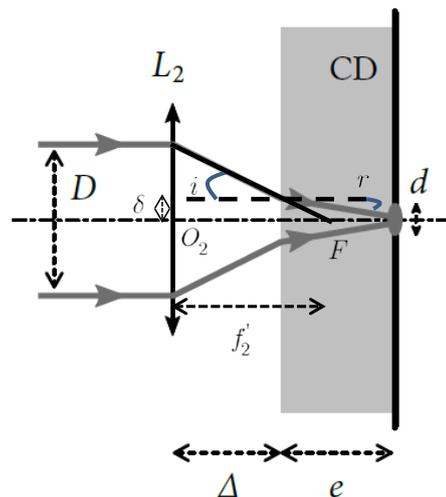
Q.12 $n > 1$, d'après les lois de Descartes sur les dioptries, le rayon réfracté doit se rapprocher de la normale comme dans le cas a) !

Q.13 On a :

$$\Delta = \frac{D/2 - \delta}{\tan i} = \frac{D/2}{\tan i} - \frac{\delta}{\tan i} = f_2' - \frac{e \tan r}{\tan i} \simeq f_2' - \frac{e \sin r}{\sin i}$$

$$\Rightarrow \boxed{\Delta = f_2' - \frac{e}{n}}$$

A.N. : $\Delta = 1,7 \text{ mm}$



Q.14 $\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \delta = \frac{2\pi}{\lambda_0} 2nh$

Q.15 L'interférence est destructive si $\varphi = 2m\pi$ avec m un demi-entier naturel

Soit $h = m \frac{\lambda_0}{4n}$, la plus petite valeur étant donc donnée pour $h_{\min} = \frac{\lambda_0}{4n}$

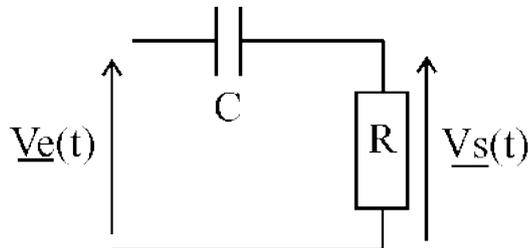
A.N. : $h_{\min} = 0,126 \mu m$

Cela correspond en effet à un quart de longueur d'onde.

Les ondes interférant entre-elles n'ont pas la même intensité, le fait que l'intensité ne soit pas complètement nulle.

Q.16 Les 1 correspondent au passage d'un plat à un creux donc au changement d'intensité signalé par les fronts montant ou descendant : sur un spectre il s'agit d'harmoniques de rang élevé, il faut donc utiliser un filtre passe haut.

Q.17 On peut proposer le montage suivant :



Sa fréquence de coupure est donnée par $f_c = \frac{1}{2\pi RC}$

La période du signal est de l'ordre de $T_0 = 1\mu s$ donc une fréquence fondamentale de $f_0 = 10^6 Hz$: on peut donc proposer $f_c \gg f_0$, disons

$f_c \simeq 100 f_0 = 10^8 Hz$ soit $C = \frac{1}{2\pi \times 10^3 \times 10^8} = 1 pF$

Rq : pour un filtre RL , on pourrait choisir $L = \frac{R}{2\pi f_c} = 1,6 \mu H$

Q.18 $Q = mc(T_f - T_0) + mL$ A.N. : $Q = 7,12 \cdot 10^{-10} J$

Q.19 $P = \frac{Q}{\Delta t} \Rightarrow \Delta t = \frac{Q}{P} = \frac{7,12 \cdot 10^{-10}}{14 \cdot 10^{-3}} = 0,51 \cdot 10^{-7} s$

Q.20 Pendant cette durée, le faisceau parcourt une distance :

$l = v\Delta t = 1,2 \times 0,51 \cdot 10^{-7} = 61 nm.$

La longueur d'une alvéole étant comprise entre $0,833$ et $3,5 \mu m$, le faisceau balaye donc moins de 10% d'une alvéole pendant la fusion. Le processus semble donc stationnaire à cette échelle.