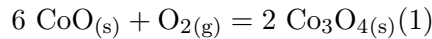


Sujet 1

I Thermochimie du cobalt

Par chauffage du carbonate de cobalt, on obtient le monoxyde de cobalt CoO . Si on porte CoO à haute température, il est converti en oxyde de cobalt (II,III) Co_3O_4 .

On étudie ici l'équilibre entre les deux oxydes :



Le dioxygène gazeux $\text{O}_{2(\text{g})}$ sera considéré comme un gaz parfait.

Les deux solides $\text{CoO}_{(\text{s})}$ et $\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{s})}$ sont non miscibles.

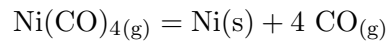
Constituant	$\text{O}_{2(\text{g})}$	$\text{CoO}_{(\text{s})}$	$\text{Co}_3\text{O}_{4(\text{s})}$
$\Delta_f H^\circ / [\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}]$	0	-237,9	-891,0
$S^\circ / [\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}]$	205,2	53,0	102,5

1. Déterminer numériquement l'enthalpie libre standard de la réaction (1) en fonction de la température $\Delta_r G^\circ(T)$.
2. Calculer la constante d'équilibre K° de la réaction à la température de 1150 K.
3. En déduire la pression de dioxygène d'équilibre P_{eq} à cette température.
4. Un récipient de volume $V_0 = 10,0 \text{ L}$ contient initialement $n_1 = 1,00 \text{ mol}$ de monoxyde de cobalt solide et $n_2 = 0,300 \text{ mol}$ de dioxygène gazeux. Le récipient est maintenu à 1150 K. Le monoxyde de Cobalt est-il oxydé dans ces conditions initiales ? Justifier.
5. Le récipient est de volume variable. On réduit progressivement ce volume. Décrire qualitativement l'évolution du système.

Sujet 2

I Dépôt de nickel sur une aile d'avion

Certaines ailes d'avions sont constituées de matériaux composites, qui peuvent être détériorés par la foudre. Pour les protéger on les recouvre d'une fine couche de métal. La pièce à protéger est placée dans une enceinte contenant du tétracarbonyl de nickel gazeux $\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}$ et chauffée. Le tétracarbonyl de nickel se dissocie selon la réaction :



1. Calculer l'enthalpie de réaction standard $\Delta_r H^\circ$ à 298 K.
2. Calculer l'entropie de réaction standard $\Delta_r S^\circ$ à 298 K. Commenter son signe.

La réaction a lieu dans une enceinte dans laquelle la pression p et la température T sont fixées. On suppose qu'initialement, l'enceinte ne contient que du $\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}$.

On note n_i la quantité de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}$ initialement présente dans l'enceinte, et ξ_{eq} l'avancement de réaction à l'équilibre. On définit alors le taux de dissociation α :

$$\alpha = \frac{\xi_{\text{eq}}}{n_i}$$

3. Que vaut le taux de dissociation si la réaction est supposée totale ? Si la réaction n'a pas lieu ?
4. Déterminer la relation entre α , p et K° la constante d'équilibre de la réaction.
5. Pour quelle Température T_1 a-t-on $\alpha = 0,05$ à l'équilibre sous $p = 1 \text{ bar}$? Pour quelle Température T_2 a-t-on $\alpha = 0,95$ à l'équilibre sous $p = 1 \text{ bar}$?

Données numériques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
- Données thermodynamiques à 298 K :

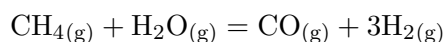
	$\text{Ni}(\text{CO})_{4(\text{g})}$	$\text{CO}_{(\text{g})}$	$\text{Ni}(\text{s})$
$\Delta_f H^0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-602	-111	0
$S_m^0 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	409	198	30

Sujet 3

I Production de dihydrogène

On s'intéresse dans cet exercice au reformage du méthane à la vapeur d'eau (vaporeformage) sur catalyseur au nickel, réaction la plus appropriée à la production de dihydrogène.

A l'entrée de l'unité de traitement, le mélange gazeux renferme 75 % d'eau et 25 % de méthane (fractions molaires). Ce mélange est porté à 1273 K sous pression constante puis injecté au niveau du catalyseur. Il se produit alors la réaction suivante :



1. Exprimez, puis calculez, à 298 K, l'enthalpie standard de réaction et l'entropie standard de réaction. Commenter le signe de ces 2 grandeurs.
2. Exprimez l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^0(T)$. La calculer à 1273 K.
3. Donnez l'expression de la constante d'équilibre de la réaction puis calculez sa valeur à 1273 K. Commentez.
4. Quelle est l'influence d'une élévation de température, à pression constante, sur la conversion du méthane ?
5. Quelle est l'influence d'une élévation de pression, à température constante, sur la conversion du méthane ?

Le reformage s'effectue à une température de 1273 K et sous une pression totale constante égale à 5 bar.

6. Déterminez la composition du mélange gazeux à la sortie du reformeur. Exprimer cette composition en pourcentages molaires.
7. Pourquoi est-on parti d'un mélange enrichi en eau ?

Données à 298 K

	$\text{H}_{2(g)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{CH}_{4(g)}$
$\Delta_f H^0$ (kJ/mol)		-110	-242	-75
S_m^0 (J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	131	198	189	186

Sujet 4

I Dismutation du dioxyde d'azote

1. Écrire l'équation de la réaction (1) de dismutation du dioxyde d'azote en monoxyde d'azote et dioxygène (avec un coefficient $1/2$ pour O_2). Toutes les espèces sont gazeuses.
2. On donne l'enthalpie de formation de $NO(g)$: $\Delta_f H^\circ = 90,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et de $NO_2(g)$: $\Delta_f H^\circ = 33,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
 - À quelles réactions ces enthalpies sont-elles associées ?
 - Déterminer l'enthalpie standard de la réaction (1).
3. Initialement il n'y a que du dioxyde d'azote. Exprimer le quotient réactionnel en fonction du taux d'avancement de la réaction.
4. On considère toujours NO_2 initialement pur.
 - À pression fixée, quelle est l'influence d'une augmentation de la température ?
 - À température fixée, quelle est l'influence d'une augmentation de pression ?

Sujet 5

I Téléobjectif d'appareil photographique

Modélisons un téléobjectif d'appareil photo par une association de lentilles suivie d'un capteur CCD de taille $15,8 \times 23,6 \text{ mm}^2$. La lentille d'entrée est convergente, de vergence $5,0 \delta$. Une seconde lentille est présente entre la lentille d'entrée et le capteur, à $15,5 \text{ cm}$ de la lentille d'entrée. Elle est divergente, de vergence -20δ . La distance entre la lentille d'entrée de l'objectif et le capteur, notée habituellement Δ , est appelée encombrement du téléobjectif. Cet appareil est utilisé pour photographier un chamois de hauteur 80 cm au garot situé à 150 m du photographe.

1. En l'absence de la lentille divergente, quelle serait la taille de l'image du chamois sur le capteur? Commenter.
2. Quelle est en fait la taille de l'image formée par le système composé ?
3. Quel est alors l'encombrement du téléobjectif?
4. Quelle serait la distance focale d'une lentille convergente qui donnerait à elle seule une image de la même dimension que la précédente? En déduire ce que vaudrait l'encombrement du téléobjectif dans ce cas.

Sujet 6

I Lunette astronomique

On considère une lunette astronomique formée d'un objectif constitué d'une lentille mince convergente de distance focale $f'_1 = \overline{O_1F'_1}$ et d'un oculaire constitué d'une lentille mince convergente de distance focale $f'_2 = \overline{O_2F'_2}$. Ces deux lentilles ont même axe optique Δ . On rappelle qu'un œil normal voit un objet sans accommoder quand celui-ci est placé à l'infini. On souhaite observer la planète Mars, qui est vue à l'œil nu sous un diamètre apparent 2α , symétriquement par rapport à l'axe optique de la lunette. Pour voir la planète nette à travers la lunette, on forme un système afocal.

1. Définir un système afocal. Que cela implique-t-il pour les positions des lentilles ?
2. On note α l'angle sous lequel est vu le bord extrême de la planète Mars. Cet objet est supposé être à l'infini. Dans le cas où $f'_1 = 5f'_2$, faire une construction graphique. On placera $\overline{A'B'}$ l'image intermédiaire sur ce schéma.

On note α' l'angle orienté que forment les rayons émergents extrêmes en sortie de la lunette par rapport à l'axe optique.

Placer l'angle α' sur la figure précédente. L'image est-elle droite ou renversée ?

3. La lunette est caractérisée par son grossissement $G = \alpha'/\alpha$. Exprimer G en fonction de f'_1 et de f'_2 . Commenter son signe. On rappelle que les lentilles sont utilisées dans les conditions de Gauss.

On veut augmenter le grossissement de cette lunette et redresser l'image. Pour cela, on interpose entre L_1 et L_2 une lentille convergente L_3 de distance focale $f'_3 = \overline{O_3F'_3}$. L'oculaire L_2 est déplacé pour avoir de la planète une image nette à l'infini à travers le nouvel ensemble optique.

4. Quel couple de points doit conjuguer L_3 pour qu'il en soit ainsi ?
5. On appelle γ_3 , le grandissement de la lentille L_3 . En déduire $\overline{O_3F'_1}$ en fonction de f'_3 et γ_3 .
6. Faire un tracé de rayons de cette situation. On appellera $\overline{A'B'}$ la première image intermédiaire et $\overline{A''B''}$ la seconde image intermédiaire. Déterminer graphiquement ces images intermédiaires, ainsi que les positions des foyers objet F_3 et image F'_3 de la lentille L_3 .
7. En déduire le nouveau grossissement G' en fonction de γ_3 , f'_1 et f'_2 . On notera α'' l'angle sous lequel est vue l'image finale que l'on placera sur la figure précédente.