

Corrigé CCINP épreuve spécifique Physique-Chimie MP 2022

Corrigé proposé par Laurent Millet et Julien Le Berre, pour toute remarque : laurent.millet@ac-nantes.fr

Partie I - Préparation des cosmonautes

1. On appelle **poids** sur Terre l'action du champ de pesanteur sur un objet de masse m dans le référentiel terrestre :

$$\boxed{\vec{P} = m\vec{g}_0}$$

On le détermine expérimentalement avec l'expérience du fil à plomb : on place un objet de masse m au bout d'un fil en équilibre dans le référentiel d'étude, le poids étant l'opposé de la tension du fil. Comme le référentiel terrestre est supposé galiléen, le poids contient uniquement la force d'attraction gravitationnelle exercée par la Terre.

Remarque : Si on considère que le référentiel terrestre est non galiléen, alors le poids contient la force d'attraction gravitationnelle et la force d'inertie d'entraînement lié à l'accélération du référentiel terrestre par rapport au référentiel géocentrique.

Une **force d'inertie** est une « pseudo-force » traduisant le caractère non galiléen du référentiel d'étude. Elle s'exprime en fonction de l'accélération d'entraînement ou de Coriolis. Par exemple, la force d'inertie d'entraînement s'écrit :

$$\boxed{\vec{f}_{ie} = -m\vec{\gamma}_e}$$

Comme pour le poids, on définit le **poids apparent** avec l'expérience du fil à plomb. On place un objet de masse m au bout d'un fil en équilibre dans le référentiel \mathcal{R}' , le poids apparent étant l'opposé de la tension du fil. La force d'inertie de Coriolis est nulle car la vitesse relative est nulle, on obtient :

$$\vec{0} = \vec{T} + \underbrace{m\vec{g}_0 - m\vec{\gamma}_e}_{=\vec{P}_{\text{apparent}}}, \text{ soit } \boxed{\vec{P}_{\text{apparent}} = m(\vec{g}_0 - \vec{\gamma}_e)}$$

2. On se place dans le référentiel \mathcal{R}' de la « centrifugeuse » en rotation uniforme autour de l'axe Δ par rapport au référentiel terrestre \mathcal{R} supposée galiléen. La **force d'inertie centrifuge** correspond à la force d'inertie d'entraînement :

$$\boxed{\vec{f}_{ie} = -m\vec{\gamma}_e}$$

où $\vec{\gamma}_e$ est l'accélération d'entraînement de M dans son mouvement dans \mathcal{R}' par rapport à \mathcal{R} . On dit que cette « force » est centrifuge car elle est opposée à l'accélération d'entraînement qui est centripète.

On se place dans le référentiel \mathcal{R}' de la centrifugeuse, le poids apparent subi par le cosmonaute vaut :

$$\vec{P}_{\text{apparent}} = mg_0(\cos(\theta)\vec{u}_r - \sin(\theta)\vec{u}_\theta) + mr\omega^2\vec{u}_r$$

Le poids apparent maximal sera obtenu en $\theta = 0$ lorsque \vec{P} et \vec{f}_{ie} seront colinéaires de même sens, soit $\boxed{P_{\text{apparent}}^{\text{max}} = m(g_0 + r\omega^2)}$

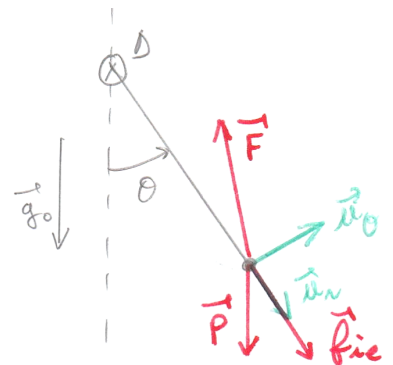
Le poids apparent minimal sera obtenu en $\theta = \pi$ lorsque \vec{P} et \vec{f}_{ie} seront colinéaires de sens contraire, soit $\boxed{P_{\text{apparent}}^{\text{min}} = m(g_0 - r\omega^2)}$

On cherche la vitesse angulaire pour que $P_{\text{apparent}}^{\text{max}} < 4mg_0$, soit :

$$P_{\text{apparent}}^{\text{max}} = m(g_0 + r\omega^2) < 4mg_0, \text{ soit } r\omega^2 < 3g_0 \text{ et donc } \boxed{\omega < \omega_{\text{max}} = \sqrt{\frac{3g_0}{r}}}$$

AN : $\boxed{\omega_{\text{max}} = 3,8 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}}$

Remarque : A plusieurs reprises, l'énoncé donne un nombre de chiffres significatifs différents. C'est le cas dans cette question où r est fourni avec 1 CS et g_0 3 CS. On fait le compromis, ici, d'en conserver 2.



3. (a) Dans le référentiel \mathcal{R}' de l'avion (en translation non rectiligne par rapport à \mathcal{R} , ce référentiel est non galiléen), un cosmonaute C (masse m) subit un poids apparent :

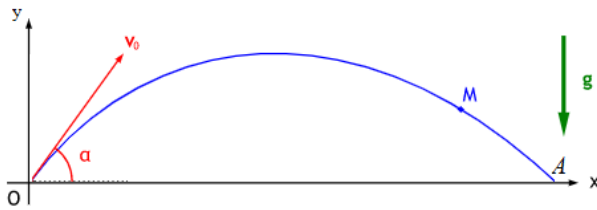
$$\vec{P}_{\text{apparent}} = m(\vec{g}_0 - \vec{\gamma}_e')$$

On détermine l'accélération d'entraînement en déterminant l'accélération de n'importe quel point de l'avion (référentiel en translation). Pour cela, on applique le principe fondamental de la dynamique à l'avion (masse M) soumis uniquement à son poids (chute libre avec trajectoire parabolique) :

$$M\vec{a}(\mathcal{R}'/\mathcal{R}) = M\vec{\gamma}_e' = M\vec{g}_0, \text{ ce qui donne } \vec{\gamma}_e' = \vec{g}_0$$

On en déduit que $\vec{P}_{\text{apparent}} = \vec{0}$, le cosmonaute est donc en situation d'**apesanteur** dans le référentiel de l'avion.

- (b) On représente la portion parabolique de la trajectoire de l'avion, noté M . On définit l'origine O au début de la trajectoire parabolique :



L'application du principe fondamental de la dynamique à l'avion dans le référentiel terrestre galiléen donne :

$$\vec{a}(M) = \vec{g}_0$$

Par intégrations successives (en utilisant les conditions initiales), on trouve :

$$\vec{v}(M) = \vec{g}_0 t + \vec{V}_0, \text{ puis } \vec{OM} = \frac{1}{2} \vec{g}_0 t^2 + \vec{V}_0 t$$

En projetant sur l'axe vertical (Oy), on trouve :

$$y(t) = -\frac{1}{2} g_0 t^2 + V_0 \sin(\alpha) t$$

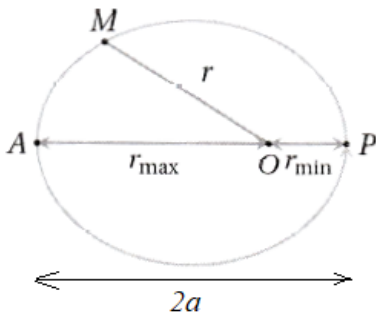
L'état d'apesanteur se termine lorsque l'avion arrive au point A . On cherche la date $t_A > 0$ (correspondant à la **durée d'apesanteur**) où l'avion atteint ce point :

$$y(t_A) = 0 = -\frac{1}{2} g_0 t^2 + V_0 \sin(\alpha) t, \text{ en gardant la solution non nulle : } t_A = \frac{2V_0 \sin(\alpha)}{g_0}$$

$$\text{AN : } t_A = 30 \text{ s}$$

Partie II - Mise en orbite de Voskhod-2

4. On représente l'allure de la trajectoire elliptique du vaisseau :



La distance minimale au foyer vaut $r_{\min} = R_T + h_{\min} = 6537$ km et la distance maximale au foyer vaut $r_{\max} = R_T + h_{\max} = 6845$ km.

$$\text{On en déduit le demi-grand axe : } a = \frac{r_{\min} + r_{\max}}{2}$$

$$\text{AN : } a = 6,69 \cdot 10^3 \text{ km}$$

On applique le principe fondamental de la dynamique au vaisseau V en orbite circulaire de rayon a dans le référentiel géocentrique supposé galiléen (en introduisant une base polaire) :

$$m\vec{a}(V) = -m\frac{v^2}{a}\vec{u}_r = -\frac{GmM_T}{a^2}\vec{u}_r, \text{ soit en projection } \frac{v^2}{a} = \frac{GM_T}{a^2} = \frac{g_0 R_T^2}{a^2}, \text{ ce qui donne : } v = R_T \sqrt{\frac{g_0}{a}}$$

$$\text{AN : } v = 7,71 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1} = 2,78 \cdot 10^4 \text{ km}\cdot\text{h}^{-1}$$

Le mouvement est circulaire uniforme (loi des aires), on en déduit la période du satellite :

$$T = \frac{2\pi a}{v}$$

AN : $T = 5.45.10^3 \text{ s} = 1,51 \text{ h}$

5. (a) Dans le référentiel géocentrique, avant le décollage, la fusée possède une vitesse non nulle associée à la rotation de la Terre. Cette vitesse correspond à la vitesse d'entraînement et est de norme $R_T \cos(\lambda)\omega_T$. On utilise la conservation de l'énergie mécanique du satellite entre le point de départ I au décollage et le point F atteint sur l'orbite circulaire (on néglige les frottements de l'atmosphère), pour déterminer l'énergie à fournir à la fusée $\mathcal{E}_{\text{fournie}}$:

$$\mathcal{E}_m(I) = \mathcal{E}_m(F), \text{ soit } \frac{1}{2}m(R_T \cos(\lambda)\omega_T)^2 + \mathcal{E}_{\text{fournie}} - \frac{GmM_T}{R_T} = -\frac{GmM_T}{2a}$$

En utilisant l'égalité $GM_T = g_0R_T^2$, on obtient :

$$\mathcal{E}_{\text{fournie}} = mg_0R_T - \frac{mg_0R_T^2}{2a} - \frac{1}{2}m(R_T \cos(\lambda)\omega_T)^2$$

AN : $\mathcal{E}_{\text{fournie}} = 3,27.10^{10} \text{ J}$

- (b) L'énergie à fournir à la fusée est beaucoup plus grande car la masse totale de la fusée est bien supérieure à celle du satellite. De plus, une partie d'énergie supplémentaire est nécessaire pour compenser la perte associée aux frottements dans l'atmosphère. On peut aussi dire qu'une partie de l'énergie est nécessaire pour la vie de l'équipage, la production de dioxygène, les communications vers la Terre ...
6. On cherche l'angle \widehat{ACB} en utilisant le triangle ABC où $BC = R_T$ et $AC = a$:

$$\widehat{ACB} = \arccos\left(\frac{R_T}{a}\right)$$

La vitesse du vaisseau étant uniforme, le rapport des durées θ/T sera égal au rapport des angles parcouru :

$$\frac{\theta}{T} = \frac{2\widehat{ACB}}{2\pi}, \text{ soit } \frac{\theta}{T} = \frac{1}{\pi} \arccos\left(\frac{R_T}{a}\right)$$

AN : $\frac{\theta}{T} = 0,1$

Remarque : La figure 3 de l'énoncé manque d'informations pour comprendre l'orientation de la Terre. Sur cette vue, on peut penser que le plan de l'orbite du vaisseau contient le point B , ce qui n'est pas évident.

7. *Remarque :* L'énoncé oublie de préciser que l'équation (1) est obtenue par une projection sur l'axe vertical ascendant.

- (a) Pour que la fusée puisse décoller, il faut que son accélération verticale soit positive à l'instant initial, soit :

$$-m_0g_0 - u \frac{dm}{dt} > 0$$

Le débit massique des gaz est défini par $D_m = -\frac{dm}{dt} > 0$. On en déduit la condition permettant à la fusée de décoller :

$$D_m > \frac{m_0g_0}{u}$$

Remarque : L'énoncé ne précise pas explicitement ce que représente la masse M .

- (b) Le mouvement de la fusée se décompose en 2 phases :

— Phase 1 ($0 < t < t_1$) : éjection de combustible $m(t) = m_0 - m_{\text{comb}}\alpha t$

$$\frac{dv}{dt} = -g_0 + \frac{um_{\text{comb}}\alpha}{m_0 - m_{\text{comb}}\alpha t}$$

— Phase 2 ($t > t_1$) : combustible épuisée $m(t) = M$

$$\frac{dv}{dt} = -g_0$$

Pour la phase 1, on intègre l'équation différentielle entre $t = 0$ et t_1 :

$$\int_0^{t_1} \frac{dv}{dt} dt = \int_0^{t_1} \left(-g_0 + \frac{um_{\text{comb}}\alpha}{m_0 - m_{\text{comb}}\alpha t} \right) dt, \text{ soit}$$

$$v_1 - \underbrace{v(t=0)}_{=0} = -g_0 t_1 - u \left[\ln(m_0 - m_{\text{comb}}\alpha t) \right]_0^{t_1} = -\frac{g_0}{\alpha} - u \ln \left(\frac{m_0 - m_{\text{comb}}}{m_0} \right)$$

On trouve :

$$v_1 = -\frac{g_0}{\alpha} - u \ln \left(\frac{M}{M + m_{\text{comb}}} \right)$$

AN : $v_1 = 2,20 \cdot 10^3 \text{ m.s}^{-1}$ et $h = 126 \text{ km}$

Remarque : L'énoncé parle de deux phases du mouvement sans préciser leurs correspondances.

(c) Pour la phase 2, on intègre l'équation différentielle entre t_1 et t_2 :

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dv}{dt} dt = \int_{t_1}^{t_2} -g_0 dt, \text{ soit } \underbrace{v_2 - v_1}_{=0} = -g_0(t_2 - t_1), \text{ soit } t_2 = t_1 + \frac{v_1}{g_0}$$

AN : $t_2 = 424 \text{ s}$

On applique le théorème de l'énergie cinétique à la fusée dans le référentiel géocentrique supposé galiléen, entre les instants t_1 et t_2 :

$$\underbrace{\mathcal{E}_c(t_2) - \mathcal{E}_c(t_1)}_{=0} = W(\vec{P}) = mg_0(z_1 - z_2) = mg_0(h - H), \text{ soit } H = h + \frac{v_1^2}{2g_0}$$

AN : $H = 373 \text{ km}$

L'accélération de la pesanteur varie avec l'altitude z selon la loi : $g(z) = \frac{GM_T}{(R_T + z)^2}$. On calcule la variation relative du champ de pesanteur entre le sol et l'altitude H :

$$\frac{\Delta g}{g_0} = \frac{g_0 - g(H)}{g_0} = 1 - \left(\frac{R_T}{R_T + H} \right)^2$$

AN : $\frac{\Delta g}{g_0} = 11 \%$: la variation relative est suffisamment faible pour pouvoir supposer le champ de pesanteur uniforme.

(d) On constate que $h < r_{\text{min}} < H$, la modélisation proposée semble compatible pour justifier que le vaisseau puisse être mis en orbite. L'ordre de grandeur de la durée entre le départ de la fusée et la mise sur orbite du vaisseau habité est compris entre t_1 et t_2 . On choisit par exemple $\Delta t \simeq 300 \text{ s}$.

8. — Sur la figure 4, on constate que la fusée décolle à 7h00. D'après la question 7d, elle met 5 minutes pour atteindre l'orbite ; et d'après la question 4, il lui faut 90 minutes pour effectuée une révolution. On en déduit qu'à la fin de la première orbite, il est environ 8h35, ce qui est tout à fait compatible avec la figure 4.
- Sur la figure 5, on constate que la manœuvre de retour commence le 19 mars à 8h35 (« retrofire »), soit 25,5 heures après le décollage. En sachant qu'une révolution est effectuée en 1,5 heure, on en déduit que le vaisseau à alors effectué 17 tours, ce qui confirme la « quinzaine de tours ».

Partie III - Début de la sortie

9. On utilise la conservation de l'énergie mécanique du capuchon dans le référentiel géocentrique, juste après que l'astronaute lui a communiqué le surplus de vitesse \vec{v}_0 . On note V la vitesse de l'astronaute sur sa trajectoire circulaire de rayon a et a' le demi-grand axe de la trajectoire elliptique du capuchon.

$$\underbrace{\frac{1}{2}m(V^2 + v_0^2)}_{\text{car } \vec{V} \perp \vec{v}_0} - \frac{GM_T m}{a} = -\frac{GM_T m}{2a'}$$

L'astronaute possède une vitesse $V = \sqrt{\frac{GM_T}{a}}$ sur sa trajectoire circulaire de rayon a , on en déduit :

$$\frac{GM_T m}{2a} + \frac{1}{2}mv_0^2 - \frac{GM_T m}{a} = -\frac{GM_T m}{2a'}, \text{ soit } -\frac{GM_T}{2a} + \frac{1}{2}v_0^2 = -\frac{GM_T}{2a'}$$

On en déduit le demi-grand axe a' :

$$a' = \frac{1}{\frac{1}{a} - \frac{v_0^2}{GM_T}}, \text{ ou encore } a' = \frac{a}{1 - \left(\frac{v_0}{V}\right)^2}$$

D'après la 3e loi de Képler, le rapport T^2/a^3 est identique pour l'astronaute et pour le capuchon, soit :

$$\frac{T_{\text{astronaute}}^2}{a^3} = \frac{T_{\text{capuchon}}^2}{(a')^3}, \text{ ce qui donne } T_{\text{capuchon}} = \frac{T_{\text{astronaute}}}{\left(1 - \left(\frac{v_0}{V}\right)^2\right)^{3/2}}$$

Ces 2 périodes sont différentes, mais dans la limite où l'astronaute a communiqué un **très léger surplus de vitesse** \vec{v}_0 , on peut faire l'approximation $T_{\text{capuchon}} \simeq T_{\text{astronaute}}$.

Remarque : Nous n'avons pas compris comment utiliser la loi des aires pour répondre à cette question. On peut tout de même indiquer qu'il y a conservation du moment cinétique du capuchon avant et après que l'astronaute lui a communiqué le surplus de vitesse \vec{v}_0 . On peut alors en déduire la valeur de la constante des aires. La figure 6 semble aider le candidat à répondre à la question, mais comment ?

Partie IV - Difficultés du retour dans le vaisseau

10. (a) On considère l'équilibre de solubilité : $N_{2,\text{dissous}} = N_{2,\text{gaz}}$. A l'équilibre chimique, la loi d'action des masses donne :

$$K^\circ(T) = Q_{r,eq} = \frac{P_{N_2}}{P^\circ} \times \frac{c^\circ}{[N_2]}$$

Si la pression extérieure diminue, alors la pression partielle P_{N_2} en diazote diminue aussi, il y a donc une diminution du quotient réactionnel. Comme la température reste constante, la constante d'équilibre K° n'évolue pas, on a donc $K^\circ > Q_r$. Cette baisse de la pression extérieure entraîne donc un déplacement d'équilibre dans le sens direct, c'est-à-dire celui de la **formation de bulles de diazote**.

- (b) *Remarque :* Nous ne voyons pas comment répondre à cette question.

Partie V - Communications entre le vaisseau et le centre terrestre

11. (a) Il s'agit d'une onde **plane, progressive, monochromatique** se propageant dans le sens des z croissants et **polarisée rectilignement** selon \vec{e}_x .
- (b) *Remarque :* Dans toute la suite du corrigé, on soulignera les grandeurs complexes pour ne pas les confondre avec les grandeurs réelles.

Le vecteur d'onde k est a priori complexe. Deux situations peuvent se présenter ; dans le cas où il y a propagation, k est réel et dans le cas où la propagation est impossible, k est imaginaire pur.

Hypothèses :

- On suppose les ions positifs fixes car leurs masses sont bien plus grandes que celles des électrons.
- On suppose les électrons non relativiste ($v \ll c$), dans ces conditions, on peut négliger la force magnétique devant la force électrique. En effet :

$$\frac{\|\vec{F}_m\|}{\|\vec{F}_e\|} < \frac{vB}{E} = \frac{v}{v_\phi} \simeq \frac{v}{c} \text{ car le plasma est dilué (assimilable au vide pour la relation de dispersion)}$$

- On suppose que le plasma est non collisionnel car il est peu dense. Dans ces conditions, on peut négliger les forces d'interaction entre les particules, devant les forces électromagnétiques.

On applique le principe fondamental de la dynamique à l'électron dans le référentiel terrestre supposée galiléen :

$$m_e \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} = -e \vec{E}$$

On obtient en notations complexes :

$$i\omega m_e \underline{\vec{v}} = -e \underline{\vec{E}}$$

On en déduit le vecteur densité de courant (uniquement dû aux électrons) :

$$\underline{\vec{j}} = -ne \underline{\vec{v}} = -ne \frac{ie}{m_e \omega} \underline{\vec{E}}, \text{ soit } \underline{\vec{j}} = \underline{\gamma} \underline{\vec{E}} \text{ avec } \underline{\gamma} = -i \frac{ne^2}{m_e \omega}$$

$\underline{\gamma}$ est la conductivité complexe du plasma.

(c) On écrit les équations de Maxwell **dans le plasma** :

$$(MG) \quad \text{div}(\underline{\vec{E}}) = 0 \text{ car le plasma est neutre}$$

$$(MF) \quad \text{rot}(\underline{\vec{E}}) = -\frac{\partial \underline{\vec{B}}}{\partial t}$$

$$(M\Phi) \quad \text{div}(\underline{\vec{B}}) = 0$$

$$(MA) \quad \text{rot}(\underline{\vec{B}}) = \mu_0 \underline{\gamma} \underline{\vec{E}} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \underline{\vec{E}}}{\partial t}$$

Les équations de (MG) et (MΦ) permettent de dire que l'onde est **transverse électrique** et **transverse magnétique**.

En écrivant l'équation de (MF) en notations complexes, on trouve :

$$\underline{\vec{B}} = \frac{\underline{k} \wedge \underline{\vec{E}}}{\omega}$$

Dans le cas où k est réel (situation de propagation), on obtient la **relation de structure** caractéristique d'une onde plane progressive monochromatique.

Pour établir la relation de dispersion, on calcule le double rotationnel du champ électrique :

$$\text{rot}(\text{rot}(\underline{\vec{E}})) = \underbrace{\text{grad}(\text{div}(\underline{\vec{E}}))}_{=\vec{0}} - \Delta \underline{\vec{E}}, \text{ soit } \Delta \underline{\vec{E}} = -\text{rot} \left(-\frac{\partial \underline{\vec{B}}}{\partial t} \right) = \frac{\partial}{\partial t} \left[\mu_0 \underline{\gamma} \underline{\vec{E}} + \epsilon_0 \mu_0 \frac{\partial \underline{\vec{E}}}{\partial t} \right]$$

On passe en notations complexes, en utilisant $\epsilon_0 \mu_0 c^2 = 1$:

$$-k^2 \underline{\vec{E}} = \mu_0 i \omega \underline{\gamma} \underline{\vec{E}} - \frac{\omega^2}{c^2} \underline{\vec{E}}, \text{ soit } -k^2 = -\mu_0 i \omega \frac{ne^2}{m_e \omega} - \frac{\omega^2}{c^2}, \text{ et donc } k^2 = \frac{\omega^2}{c^2} - \frac{ne^2}{m_e \epsilon_0 c^2}$$

En utilisant la pulsation ω_c , on trouve la relation de dispersion :

$$k^2 = \frac{\omega^2 - \omega_c^2}{c^2}$$

Remarque : Il y a une erreur d'énoncé, il faut expliciter les équations de Maxwell **dans le plasma**, et non dans le vide.

L'énoncé a oublié de fournir la formule du double rotationnel.

(d) Il n'y aura propagation dans le plasma que si $k^2 \in \mathbb{R}^+$, ce qui est le cas si $\omega > \omega_c$. Le plasma agit donc comme un filtre passe-haut de pulsation de coupure ω_c .

(e) Remarque : L'énoncé est ambigu, que représente la longueur d'onde λ ? S'agit-il de la longueur d'onde dans le plasma ou bien la longueur d'onde dans le vide? Nous pensons que l'auteur du sujet voulait une grandeur reliée à la pulsation, c'est-à-dire la longueur d'onde dans le vide (directement liée à f). C'est le choix que nous faisons dans la suite de cette partie.

On réécrit la relation de dispersion en termes de longueur d'onde :

$$k^2 = \frac{1}{c^2} \left[\left(\frac{2\pi c}{\lambda} \right)^2 - \left(\frac{2\pi c}{\lambda_c} \right)^2 \right], \text{ soit } k^2 = 4\pi^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \right)$$

Il n'y aura propagation dans le plasma que si $k^2 > 0$, ce qui est le cas si $\lambda < \lambda_c$.

On calcule la vitesse de phase (dans le cas de la propagation) :

$$v_{\phi} = \frac{\omega}{k} = \frac{\frac{2\pi c}{\lambda}}{\sqrt{4\pi^2 \left(\frac{1}{\lambda^2} - \frac{1}{\lambda_c^2} \right)}}, \text{ soit } v_{\phi} = \frac{c}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2}}$$

Cette vitesse de phase dépendant de λ , on en déduit que le milieu est **dispersif**.

On calcule la différentielle de la relation de dispersion (en pulsation) :

$$2kdk = \frac{2\omega d\omega}{c^2}, \text{ soit } \frac{d\omega}{dk} = \frac{c^2 k}{\omega}$$

On en déduit la vitesse de groupe :

$$v_g = \frac{c^2}{v_{\phi}}, \text{ soit } v_g = c \sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^2}$$

- (f) L'information transmise se propage à la vitesse de groupe. On constate que cette vitesse augmente lorsque λ diminue. Ce sont donc les **sons graves** qui arriveront les premiers au niveau de la réception.

Remarque : Il y a là aussi une ambiguïté dans l'énoncé. L'information transmise se faisant par une porteuse, il pourrait s'agir de transmettre un signal sinusoïdal de haute fréquence. Dans ce cas là, c'est la vitesse de phase qu'il faudrait considérer, et ce sont alors les sons aigus qui arriveront les premiers au niveau de la réception.

- (g) AN : le jour $\frac{\omega_{c,\text{jour}}}{2\pi} = 9,0 \text{ MHz}$ et la nuit $\frac{\omega_{c,\text{nuit}}}{2\pi} = 1,3 \text{ MHz}$

On constate que ces fréquences de coupure sont bien inférieures à la fréquence utilisée ($f = 19,996 \text{ MHz}$), la propagation est donc possible.

Les longueurs d'ondes qui vont se réfléchir (c'est-à-dire celles qui ne vont pas pouvoir se propager dans le plasma) vérifie $\lambda > \lambda_c$.

AN : le jour $\lambda_{c,\text{jour}} = 33 \text{ m}$ et la nuit $\lambda_{c,\text{nuit}} = 230 \text{ m}$

Cette fréquence semble être un bon choix pour permettra à l'onde de traverser le plasma afin de permettre la communication.

12. *Remarque : L'axe z défini sur la figure 7 est-il en lien avec la direction z correspondant à la direction de propagation de l'onde électromagnétique (défini dans la question 11) ? La figure 7 est incomplète et difficile à comprendre. On fera attention au repérage de l'angle θ par rapport à l'axe du réseau (et non par rapport à la normale).*

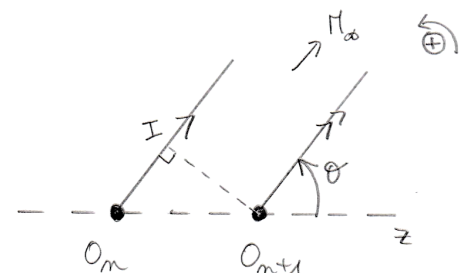
- (a) On considère 2 antennes consécutives séparées d'une distance d et émettant des ondes en phase dans la direction θ , et on s'intéresse aux interférences constructives à l'infini en M_{∞} .

On cherche la différence de marche entre ces deux rayons (on suppose que l'indice de l'air est égal à 1) :

$$\delta = (O_n M_{\infty}) - (O_{n+1} M_{\infty}) = O_n I + I M_{\infty} - O_{n+1} M_{\infty}$$

En utilisant le principe de retour inverse de la lumière et le théorème de Malus, on peut dire que $I M_{\infty} = O_{n+1} M_{\infty}$, ce qui donne :

$$\delta = O_n I = d \cos(\theta)$$



On obtient des interférences constructives dans la direction θ si :

$$\delta = p\lambda \text{ avec } p \in \mathbb{Z}$$

On obtient alors « la formule des réseaux » :

$$d \cos(\theta) = p\lambda \text{ avec } p \in \mathbb{Z}$$

L'avantage d'utiliser un grand nombre d'antennes est d'obtenir des interférences constructives très intenses avec une grande directivité.

- (b) On définit l'intensité du signal émis par la relation : $I = \beta \langle s^2(t) \rangle$.

— Pour une antenne unique, l'intensité vaut :

$$I_1 = \beta \langle s_1^2(t) \rangle = \beta \langle s_0^2 \cos^2(\omega t) \rangle, \text{ soit } I_1 = \beta \frac{s_0^2}{2}$$

- Pour un réseau de 4 antennes, en se plaçant au voisinage de $\theta = \pi/2$, la condition d'interférences constructives précédentes correspond à l'ordre $p = 0$. On peut donc dire que les ondes émises (à l'infini) par les 4 antennes sont en phase. L'intensité vaut :

$$I_4 = \beta \langle s_4^2(t) \rangle = \beta \langle (4s_0 \cos(\omega t))^2 \rangle, \text{ soit } I_4 = 16\beta \frac{s_0^2}{2}$$

On en déduit le rapport des intensités : $\boxed{\frac{I_4}{I_1} = 16}$.

Remarque : Nous nous sommes placés dans une situation d'interférences à l'infini : difficile de savoir si cela répond à la question, notamment en voyant la dernière ligne des données de la partie V ...

On cherche à savoir si d'autres angles θ fournissent des conditions d'interférences destructives avec $d = \lambda/2$. On cherche donc des valeurs de p vérifiant :

$$\frac{\lambda}{2} \cos(\theta) = p\lambda, \text{ soit } \cos(\theta) = 2p \text{ avec } p \in \mathbb{Z}$$

Le seul entier vérifiant cette condition est donc $p = 0$. Il n'y a pas d'autres directions avec des interférences constructives. On en déduit que ce réseau émet une onde électromagnétique perpendiculairement à l'axe z .

Remarque : Cette conclusion semble bien curieuse vis à vis de la forme de l'onde utilisée à la question 11, qui se propage selon la direction z ...

Partie VI - Difficile survie sur Terre à cause du froid

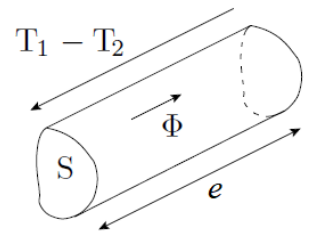
13. *Remarque : Le choix du paramètre α dans la loi de conducto-convection est maladroit, car α était déjà défini dans la question 7b.*

- (a) On considère un conducteur thermique placé entre deux températures T_1 et T_2 . Il est traversé par un flux thermique conservée $\Phi_{1 \rightarrow 2}$ orienté de T_1 vers T_2 . On définit la **résistance thermique** :

$$\boxed{R_{\text{diff}} = \frac{T_1 - T_2}{\Phi_{1 \rightarrow 2}}}$$

Un conducteur thermique de conductivité thermique λ , de section S et d'épaisseur e , possède une résistance thermique :

$$\boxed{R_{\text{diff}} = \frac{e}{\lambda S}}$$



AN : $\boxed{R_{\text{diff}} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ K.W}^{-1}}$

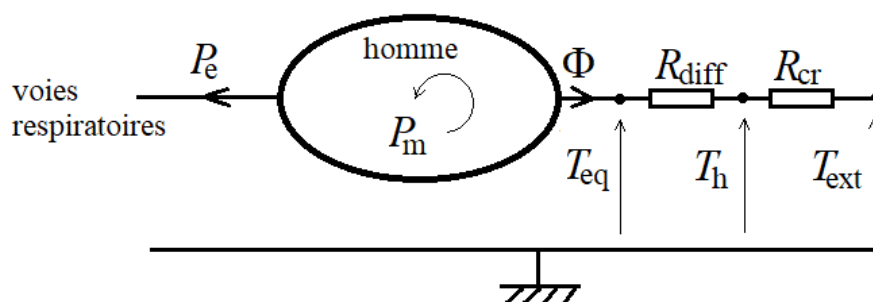
- (b) De la même manière, la puissance thermique de conducto-convection $\Phi_p = p_p S$ est orientée de T_h vers T_{ext} . On définit la résistance thermique associée :

$$\boxed{R_{\text{cr}} = \frac{T_h - T_{\text{ext}}}{\Phi_p} = \frac{1}{\alpha S}}$$

AN : $\boxed{R_{\text{cr}} = 7,4 \cdot 10^{-2} \text{ K.W}^{-1}}$

Cette résistance thermique est **en série** avec R_{diff} , elles sont traversées par le même flux thermique.

- (c) On modélise la situation à l'aide du schéma suivant :

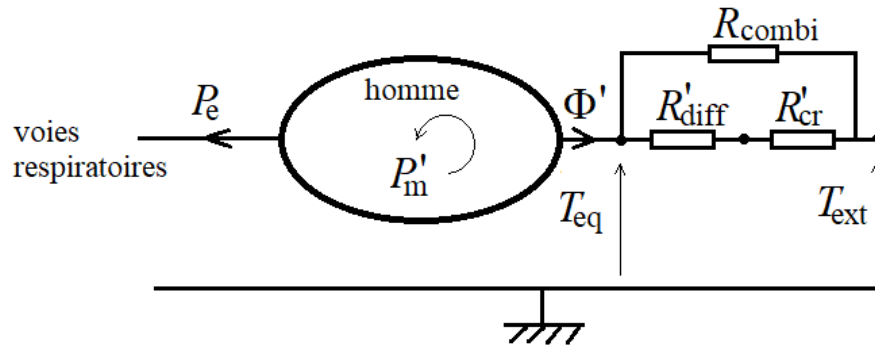


On se place en régime permanent, et on applique le premier principe à l'homme :

$$0 = P_m - P_e - \Phi \text{ avec } \Phi = \frac{T_{\text{eq}} - T_{\text{ext}}}{R_{\text{diff}} + R_{\text{cr}}}, \text{ on obtient } \boxed{P_m = P_e + \frac{T_{\text{eq}} - T_{\text{ext}}}{R_{\text{diff}} + R_{\text{cr}}}}$$

AN : $P_m = 633 \text{ W}$: cette puissance est bien supérieure à celle effectivement apportée par le métabolisme. L'homme nu ne pourrait pas maintenir sa température constante dans cet environnement.

- (d) On modifie la modélisation précédente en ajoutant la résistance thermique de la combinaison R_{combi} en parallèle de la résistance précédente :



On calcule la résistance thermique équivalente R_{eq} :

$$\frac{1}{R_{\text{eq}}} = \frac{1}{R_{\text{combi}}} + \frac{1}{R'_{\text{diff}} + R'_{\text{cr}}} \text{ avec } R_{\text{combi}} = \frac{e'}{0,9S\lambda'}; R'_{\text{diff}} = \frac{e}{0,1S\lambda}; R'_{\text{cr}} = \frac{e}{0,1S\lambda}$$

On obtient numériquement $R_{\text{eq}} = 0,37 \text{ K}\cdot\text{W}^{-1}$.

On se place en régime permanent, et on applique le premier principe à l'homme avec sa combinaison :

$$0 = P'_m - P_e - \Phi' \text{ avec } \Phi' = \frac{T_{\text{eq}} - T_{\text{ext}}}{R_{\text{eq}}}, \text{ on obtient } \boxed{P'_m = P_e + \frac{T_{\text{eq}} - T_{\text{ext}}}{R_{\text{eq}}}}$$

AN : $P_m = 135 \text{ W}$: cette puissance est inférieure à celle effectivement apportée par le métabolisme. L'homme avec sa combinaison pourrait maintenir sa température constante dans cet environnement.

Partie VII - Existence du pergélisol

14. Les équations étant linéaires, on peut appliquer le **principe de superposition**. Pour connaître la réponse à une excitation périodique, on peut utiliser sa décomposition en série de Fourier et chercher la réponse à chaque composante harmonique.
15. La température ne dépendant que de la variation spatiale z , la loi de Fourier nous donne $\vec{j}_Q = j_Q \vec{e}_z$.

On applique le premier principe au système élémentaire, de section S , situé entre z et $z + dz$, entre les instants t et $t + dt$:

$$\mu S dx c \frac{\partial T}{\partial t} dt = \Phi(z) dt - \Phi(z + dz) dt = -\frac{\partial \Phi(z)}{\partial z} dz dt \text{ au premier ordre en } dz$$

où $\Phi(z) = j_Q(z)S = -\lambda \frac{\partial T}{\partial z} S$ est le flux thermique traversant la section S dans le sens des z croissant.

On obtient après simplification par $S dx dt$:

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = \lambda \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}, \text{ soit } \boxed{\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\mu c} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2}}$$

16. (a) On injecte ces solutions dans l'équation différentielle obtenue :

$$i\omega \underline{f}(z) \exp(i\omega t) = \frac{\lambda}{\mu c} \underline{f}''(z) \exp(i\omega t), \text{ soit } \boxed{\underline{f}''(z) - i \frac{\omega \mu c}{\lambda} \underline{f}(z) = 0}$$

Les deux termes de cette équation différentielle étant homogènes, on en déduit que $\frac{\omega \mu c}{\lambda}$ est homogène à l'inverse d'une longueur au carré.

- (b) On introduit l'équation caractéristique :

$$r^2 - i \frac{\omega \mu c}{\lambda} = 0, \text{ de racines } r = \pm \frac{1+i}{\sqrt{2}} \sqrt{\frac{\omega \mu c}{\lambda}}$$

On introduit la longueur caractéristique $\delta = \sqrt{\frac{2\lambda}{\omega\mu c}}$. Les solutions générales sont de la forme :

$$\underline{f}(z) = A \exp\left(\frac{1+i}{\delta}z\right) + B \exp\left(-\frac{1+i}{\delta}z\right)$$

Les solutions devant être non divergentes, on impose $A = 0$. On utilise la condition aux limites en $z = 0$: $\underline{f}(0) = \theta_0 = B$. On en déduit la température complexe :

$$\underline{T}(z, t) = T_0 + \theta_0 \exp\left(-\frac{1+i}{\delta}z\right) \exp(i\omega t)$$

En prenant la partie réelle, on trouve :

$$T(z, t) = T_0 + \theta_0 \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \cos\left(\omega t - \frac{z}{\delta}\right)$$

Il s'agit d'une **onde progressive amortie**, appelée onde thermique.

(c) La **longueur de pénétration** de l'onde est donnée par $\delta = \sqrt{\frac{2\lambda}{\omega\mu c}}$.

La partie réelle du vecteur d'onde vaut $k = \frac{1}{\delta}$. On détermine la **vitesse de phase** :

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \omega\delta, \text{ soit } v_\varphi = \sqrt{\frac{2\lambda\omega}{\mu c}}$$

(d) *Remarque : L'unité de la capacité thermique massique est fautive, il faut lire : $c = 9,0 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$*

La valeur numérique de la conductivité thermique du sol est bien trop élevée, les AN semblent irréalistes. Nous proposons des AN avec $\lambda = 1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, en plus de celles avec $\lambda = 1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

Les variations annuelles sont de pulsation $\omega = \frac{2\pi}{T_{\text{an}}}$.

AN : $\delta = 102 \text{ m}$ (on trouve $\delta = 3,2 \text{ m}$ avec $\lambda = 1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

(e) L'amplitude des variations de température à une profondeur h vaut $\theta_0 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right)$. On cherche la profondeur h pour laquelle la température ne dépasse pas 0°C :

$$\theta_0 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right) < \theta_{\text{lim}} \text{ avec } \theta_{\text{lim}} = 16^\circ\text{C} \text{ et } \theta_0 = 40^\circ\text{C}$$

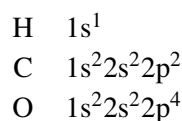
On obtient :

$$h > h_{\text{lim}} = \delta \ln\left(\frac{\theta_0}{\theta_{\text{lim}}}\right)$$

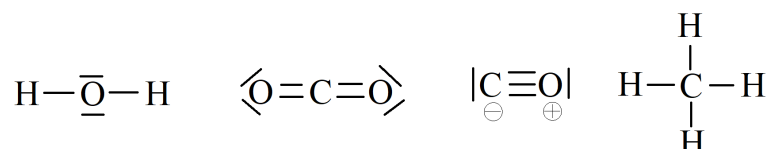
AN : $h_{\text{lim}} = 93 \text{ m}$ (on trouve $h_{\text{lim}} = 2,9 \text{ m}$ avec $\lambda = 1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

Partie VIII - Thermokarst dû aux bulles de méthane

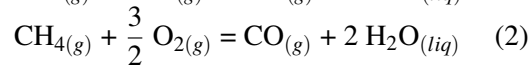
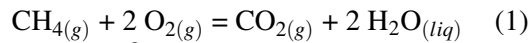
17. (a) Voici les configurations électroniques à l'état fondamental demandées :



Voici les schémas de Lewis demandés :



(b) On écrit les réactions de combustion complète et incomplète du méthane :



Remarque : L'énoncé ne le précise pas, mais vu les données thermodynamiques dont on dispose, on considère que l'eau formée est à l'état liquide.

(c) On utilise la loi de Hess, en sachant que l'enthalpie standard de formation de $\text{O}_{2(g)}$ est nulle :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_{2(g)}) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(liq)}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_{4(g)})$$

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_{(g)}) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(liq)}) - \Delta_f H^0(\text{CH}_{4(g)})$$

AN : $\Delta_r H_1^0 = -890,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $\Delta_r H_2^0 = -608,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(d) On cherche la quantité de matière de méthane contenue dans la bulle :

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{PV}{RT} \text{ avec } V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

L'énergie maximale libérée sera obtenue pour une combustion complète (1) et totale du méthane. Pour une combustion effectuée de manière isobare, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H = n_{\text{CH}_4} \Delta_r H_1^0 = Q_p$$

AN : $n = 1,2 \cdot 10^7 \text{ mol}$ et $Q_p = -1,1 \cdot 10^{13} \text{ J}$

La quantité de matière de dioxygène nécessaire pour réaliser cette combustion vaut :

$$n_{\text{O}_2} = 2n_{\text{CH}_4}, \text{ soit une quantité de matière d'air } n_{\text{air}} = 5n_{\text{O}_2} = 10n_{\text{CH}_4}$$

On en déduit le volume d'air nécessaire :

$$V_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}} RT}{P}$$

AN : $V_{\text{air}} = 2,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$

(e) *Remarque : L'unité de la capacité thermique molaire de l'eau liquide est fautive, il faut lire $C_p^l = 75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.*

L'énoncé ne précise pas la température de vaporisation de l'eau sous 1 bar, on prendra $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$.

L'unité de l'enthalpie molaire de vaporisation est fautive, il faut lire $L_{\text{vap}} = 40,8 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$. Cette grandeur dépend de la température, non précisée ici.

On cherche ici à calculer une température de flamme isobare adiabatique. On applique le premier principe au système constitué du méthane dans une bulle et du volume d'air nécessaire pour l'oxyder. La transformation étant isobare adiabatique, on trouve : $\Delta H = Q_p = 0$.

— A l'instant initial, le système est constitué de n moles de $\text{CH}_{4(g)}$, $2n$ moles de $\text{O}_{2(g)}$ et $8n$ moles de $\text{N}_{2(g)}$ à la température $T_i = 27^\circ\text{C}$.

— A l'instant final, le système est constitué de $2n$ moles de $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, n moles de $\text{CO}_{2(g)}$ et $8n$ moles de $\text{N}_{2(g)}$ à la température T_f inconnue.

On utilise les propriétés de fonction d'état de l'enthalpie en calculer ses variations le long du chemin suivant :

— Étape (1) : combustion complète isotherme : $\Delta H_1 = n\Delta_r H_1^0$

— Étape (2) : changement de température et d'état pour les produits de la réaction :

$$\Delta H_2 = 9nC_p(T_f - T_i) + \Delta H_{\text{eau}}$$

On calcule la variation d'enthalpie de l'eau en décomposant la transformation en 3 étapes :

— Réchauffement de l'eau liquide jusqu'à la température de vaporisation $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$:

$$\Delta H_{\text{eau},1} = 2nC_p'(T_{\text{vap}} - T_i)$$

— Vaporisation isotherme isobare de l'eau à $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$: $\Delta H_{\text{eau},2} = 2nL_{\text{vap}}$

— Réchauffement de la vapeur d'eau jusqu'à la température finale T_f : $\Delta H_{\text{eau},3} = 2nC_p(T_f - T_{\text{vap}})$

On obtient alors :

$$0 = n\Delta_r H_1^0 + 9nC_p(T_f - T_i) + 2nC'_p(T_{\text{vap}} - T_i) + 2nL_{\text{vap}} + 2nC_p(T_f - T_{\text{vap}})$$

$$\text{soit } T_f = \frac{-\Delta_r H_1^0 + 9C_p T_i - 2C'_p(T_{\text{vap}} - T_i) - 2L_{\text{vap}} + 2C_p T_{\text{vap}}}{11C_p}$$

AN : $T_f = 3,8 \cdot 10^3 \text{ K}$: Cette température est bien supérieure à la température d'auto-inflammation des herbes sèches et brindilles, on en déduit que ces bulles de méthane produisent de violents incendies.

Partie IX - Ressources minières de la Sibérie

IX.A - Le diamant

18. (a) Le potentiel chimique d'un constituant i est défini à partir de l'enthalpie libre G :

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

L'espèce thermodynamiquement stable dans des conditions données de pression et de température est celle possédant le plus faible potentiel chimique. Avec les données proposées, on voit que $\mu^0(\text{graphite}) < \mu^0(\text{diamant})$ (298 K, 1 bar), le graphite est donc l'espèce stable du carbone dans ces conditions.

- (b) On exprime la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = VdP - SdT + \mu dn = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} dn$$

Par identification, on obtient :

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n}$$

On détermine le volume molaire :

$$V_{\text{mol}} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, P} = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial n \partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n} \right)_T, \text{ soit } V_{\text{mol}} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$$

- (c) Le volume molaire s'exprime en fonction de la masse molaire M et la masse volumique ρ :

$$V_{\text{mol}} = \frac{M}{\rho}$$

Le volume molaire est constant, car la masse volumique est invariable. On se place à $T = 298 \text{ K}$, et on intègre le volume molaire entre P^0 et P :

$$\int_{P^0}^P V_{\text{mol}} dP = \int_{P^0}^P \frac{d\mu}{dP} dP, \text{ soit } \frac{M}{\rho} (P - P^0) = \mu(P) - \mu^0$$

Les deux variétés allotropiques seront en équilibre à 298 K lorsque leurs potentiels chimiques seront égaux (on utilise un indice 1 pour la graphite et 2 pour le diamant) :

$$\mu_1^0 + \frac{M(C)}{\rho_1} (P - P^0) = \mu_2^0 + \frac{M(C)}{\rho_2} (P - P^0), \text{ soit } P = P^0 + \frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{M(C) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right)}$$

AN : $P = 1,4 \text{ GPa}$

- (d) Ces conditions ne peuvent être atteintes que pour de très grandes profondeurs, ou bien dans des conditions réalisées à la suite d'un impact de météorites (mais également dans l'industrie du diamant de synthèse).

IX.B - Le nickel

19. Remarque : Il y a 2 fautes de frappes dans l'énoncé dans les isotopes proposés. Il faut lire :

68,08 % de $^{58}_{28}\text{Ni}$; 26,22 % de $^{60}_{28}\text{Ni}$; 1,14 % de $^{61}_{28}\text{Ni}$; 3,63 % de $^{62}_{28}\text{Ni}$ complétés par $^{64}_{28}\text{Ni}$.

La masse atomique du nickel vaut :

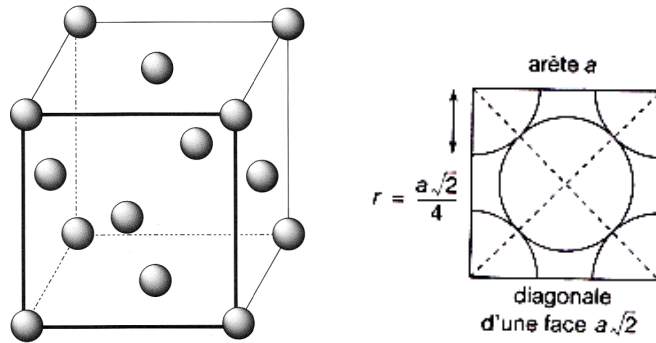
$$M = \sum_i x_i M_i$$

où x_i est l'abondance isotopique de l'isotope i et M_i sa masse molaire. On obtient numériquement :

$$M(Ni) = 0,6808 \times 58 + 0,2622 \times 60 + 0,0114 \times 61 + 0,0363 \times 62 + (1 - 0,6808 - 0,2622 - 0,0114 - 0,0363) \times 64$$

AN : $M(Ni) = 58,76 \text{ g.mol}^{-1}$

20. (a) On représente la maille cfc (vue éclatée, puis vue d'une face avec contact entre atomes) :



La population d'une maille vaut :

$$N = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$$

On détermine le paramètre de maille a à partir de la masse volumique :

$$\rho = \frac{NM(Ni)}{\mathcal{N}_A a^3}, \text{ soit } a = \sqrt[3]{\frac{NM(Ni)}{\mathcal{N}_A \rho}}$$

AN : $a = 353 \text{ pm}$

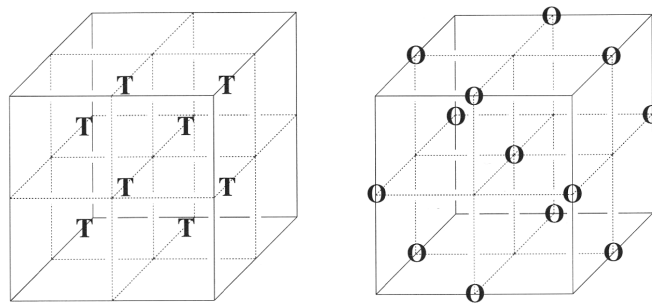
Remarque : L'énoncé a oublié de rappeler la valeur de la constante d'Avogadro : $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

On en déduit le rayon atomique à l'aide de la condition de contact :

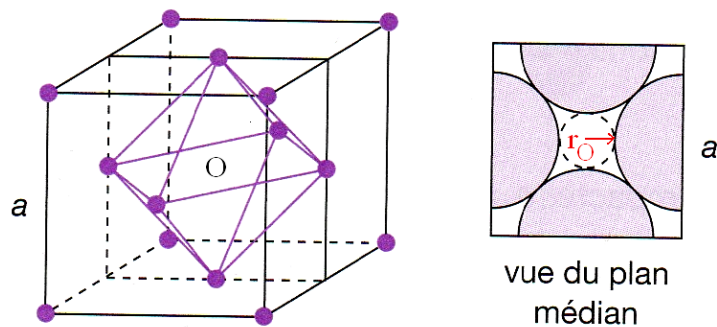
$$R(Ni) = \frac{a\sqrt{2}}{4}$$

AN : $R(Ni) = 125 \text{ pm}$

(b) On représente les positions des sites tétraédriques et octaédriques :



On cherche la dimension d'un site octaédrique :



On obtient :

$$2r_{O} + 2R(Ni) = a, \text{ soit } r_{O} = \frac{a}{2} - R(Ni)$$

$$\text{AN : } r_{O} = 52 \text{ pm}$$

Les atomes de fer sont plus gros que les sites octaédriques et tétraédriques, on en déduit qu'on ne peut pas former d'alliage d'insertion. Il s'agit donc d'**alliages de substitution**.

21. (a) Remarque : Encore une fois, le choix du paramètre α est maladroit, car α était déjà défini dans les questions 7b et 13.

L'enthalpie libre standard de réaction s'écrit :

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \Delta_r S^0, \text{ soit } \alpha = \Delta_r H^0 \text{ et } \beta = -\Delta_r S^0$$

On utilise la loi de Hess pour trouver $\Delta_r H^0$ en sachant que $\Delta_f H^0(Ni_{(s)}) = 0$:

$$\alpha = \Delta_r H^0 = \Delta_f H^0(Ni(CO)_{4(g)}) - 4\Delta_f H^0(CO_{(g)}), \text{ soit avec le changement d'état :}$$

$$\alpha = \Delta_f H^0(Ni(CO)_{4(l)}) + \Delta_{\text{vap}} H^0(Ni(CO)_4) - 4\Delta_f H^0(CO_{(g)})$$

$$\text{AN : } \alpha = -158 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

On utilise la définition de l'entropie molaire :

$$\beta = -\Delta_r S^0 = -S_m^0(Ni(CO)_{4(g)}) + S_m^0(Ni_{(s)}) + 4S_m^0(CO_{(g)}), \text{ soit avec le changement d'état :}$$

$$\beta = -S_m^0(Ni(CO)_{4(l)}) - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0(Ni(CO)_4)}{T_{\text{vap}}} + S_m^0(Ni_{(s)}) + 4S_m^0(CO_{(g)})$$

$$\text{AN : } \beta = 407 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$$

La température d'inversion est atteinte pour :

$$\Delta_r G^0(T_i) = 0 = \alpha + \beta T_i, \text{ soit } T_i = -\frac{\alpha}{\beta}$$

$$\text{AN : } T_i = 388 \text{ K} = 115^\circ\text{C}$$

On calcule les constantes d'équilibre à l'aide de la relation :

$$K^0(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^0(T)}{RT}\right), \text{ soit } K^0(T) = \exp\left(-\frac{\alpha + \beta T}{RT}\right)$$

$$\text{AN : } K^0(50^\circ\text{C}) = 1,97.10^4 \text{ et } K^0(160^\circ\text{C}) = 6,30.10^{-3}$$

- (b) $\alpha = \Delta_r H^0 < 0$: on en déduit que la réaction est **exothermique**.

$-\beta = \Delta_r S^0 < 0$: il y a une **diminution du désordre** au cours de la réaction, car il y a une diminution du nombre total de moles de gaz.

Si on augmente la température de manière isobare, on ne modifie pas le quotient réactionnel, mais on diminue la constante d'équilibre comme le montre la loi de Van't Hoff :

$$\frac{d \ln(K^0)}{dT} = \frac{\Delta_r H^0}{RT^2} < 0$$

On a donc $Q_r > K^0$, l'équilibre est donc déplacé dans le **sens indirect** (correspondant au sens endothermique).

Si on augmente la pression de manière isotherme, on ne modifie pas la constante d'équilibre quotient réactionnel, mais on diminue le quotient réactionnel comme le montre son expression :

$$Q_r = \frac{x_{Ni(CO)_4}}{x_{CO}^4} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3$$

On a donc $Q_r < K^0$, l'équilibre est donc déplacé dans le **sens direct** (correspondant à une diminution du nombre total de moles de gaz).

- (c) La réaction étant exothermique, les fours s'échaufferaient si on n'utilisait pas d'eau de refroidissement. Il est important de rester à une température inférieure à la température d'inversion pour avoir une réaction déplacée dans le sens direct.

Pour maintenir le réacteur isotherme, l'eau doit évacuer une quantité de chaleur égale à celle produite par la transformation d'une tonne de minerai de carbonyle :

$$Q = -n\Delta_r H^0, \text{ soit } Q = -\frac{m}{M(\text{Ni})}\Delta_r H^0$$

$$\text{AN : } Q = 2,7 \cdot 10^9 \text{ J}$$

On applique la loi d'action des masses à l'équilibre chimique :

$$K^0 = \frac{x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{x_{\text{CO}}^4} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3$$

en sachant que $x_{\text{CO}} = 1 - x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$. On obtient en notant $x = x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$:

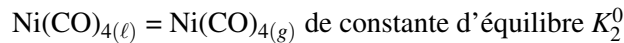
$$K^0 = \frac{x}{(1-x)^4} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3$$

En supposant la réaction très avancée, on fait l'hypothèse que $x \simeq 1$, et on cherche $\varepsilon = 1 - x \ll 1$, soit :

$$K^0 = \frac{1}{\varepsilon^4} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3, \text{ soit } \varepsilon = \sqrt[4]{\frac{1}{K^0} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3}$$

AN : $\varepsilon = 8,4 \cdot 10^{-2} \ll 1$: l'hypothèse est validée, on en déduit $x = 92 \%$

(d) On s'intéresse à l'équilibre de vaporisation du tétracarbonyle de nickel :



On intègre la loi de Van't Hoff entre les températures T_1 et T_2 :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{d \ln(K_2^0)}{dT} dT = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{RT^2} dT, \text{ soit } \ln \left(\frac{K_2^0(T_2)}{K_2^0(T_1)} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

La constante d'équilibre K_2^0 est donnée par la loi d'action des masses :

$$K_2^0 = \frac{P_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{P^0} = \frac{x P_{\text{eq}}}{P^0}$$

On en déduit la pression d'équilibre à la température T_2 :

$$\ln \left(\frac{P_{\text{eq}}(T_2)}{P_{\text{eq}}(T_1)} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right), \text{ soit } P_{\text{eq}}(T_2) = P_{\text{eq}}(T_1) \exp \left[\frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \right]$$

AN : $P_{\text{eq}}(T_2) = 21 \text{ bar}$. En travaillant à une pression $P = 20 \text{ bar}$, on ne dépasse pas cette condition d'équilibre.

On en déduit que le tétracarbonyle de nickel est à l'état gazeux.

(e) On reprend la loi d'action des masses :

$$K^0 = Q_{r,eq} = \frac{x}{(1-x)^4} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3$$

On calcule numériquement le quotient réactionnel avec $x = 0,66$: $Q_{r,eq} = 6,2 \cdot 10^{-3}$. On obtient un très bon accord avec la valeur de $K^0(160^\circ\text{C}) = 6,3 \cdot 10^{-3}$, ce qui valide $x = 0,66$ à l'équilibre.

On constate qu'on forme moins de tétracarbonyle qu'à 50°C (défavorable pour la thermodynamique), mais on augmente la vitesse de réaction (favorable pour la cinétique). Il faut réaliser un **compromis** pour une production industrielle.