

**DS n°4bis (Centrale - Mines)**  
Samedi 13 décembre 2025 - Durée 4h

*Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté et à la précision de la rédaction. Tout commentaire pertinent sera valorisé.*

*Tous les résultats devront être mis en évidence. Une application numérique qui ne respecte pas le nombre de chiffres significatifs des données de l'énoncé ou qui est sans unité ne donnera pas lieu à une attribution de points.*

## 1 Ressources minières de la Sibérie

Grâce au territoire Sibérien, la Russie est un gros producteur mondial d'un grand nombre de métaux et autres produits miniers. Elle est le premier producteur mondial de diamant et le deuxième mondial de nickel. Elle y produit aussi cuivre, cobalt, plomb, argent, or, titane, zinc, molybdène, uranium, lithium, pétrole et charbon. Étudions quelques-uns de ces produits du point de vue chimique.

### Données

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$T(\text{K}) = \theta^\circ\text{C} + 273,15$

Masses molaires en  $\text{g.mol}^{-1}$  :  $M(\text{H}) = 1$  ;  $M(\text{C}) = 12$  ;  $M(\text{O}) = 16$

### A - Le diamant

En Sibérie existent de gigantesques mines de diamant à ciel ouvert comme celle de la photo ci-dessous. On peut se poser la question de l'existence de diamant dans certaines parties du monde. En Sibérie, les réserves les plus importantes sont situées dans des zones qui ont été les lieux d'impact de météorites.

**Q1.** On donne les valeurs à 298 K des potentiels chimiques standards  $\mu^\circ$  ainsi que les masses volumiques des variétés allotropiques du carbone que sont le graphite et le diamant dans le tableau. La masse volumique  $\rho$  est supposée invariable.

Variété allotropique du carbone	Graphite	Diamant
Masse volumique	$2,2 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$	$3,5 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$
Potentiel chimique standard $\mu^\circ$ à 298 K	0	$2,88 \times 10^3 \text{ J.mol}^{-1}$

- Rappeler la définition du potentiel  $\mu$  chimique d'une espèce chimique. Quelle est la variété thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions habituelles (298 K, 1 bar) ?
- Établir que pour un corps pur en phase condensée, on a  $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_{\text{mol}}$  formule dans laquelle  $V_{\text{mol}}$  est le volume molaire et  $P$  la pression.
- En déduire sous quelle pression les deux variétés allotropiques pourraient être en équilibre à 298 K.
- Commenter.



FIGURE 1 – Photographie extraite d'articles Wikipédia

## B - Le nickel

### Données de la sous-partie B

On supposera toujours les enthalpies standard et les entropies standard de réaction indépendantes de la température dans des domaines entre deux changements d'état successifs.

Le tétracarbonyle de nickel  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  est caractérisé par une température d'ébullition  $T_{\text{vap}} = 316 \text{ K}$  sous 1 bar et une enthalpie standard de vaporisation égale à  $\Delta_{\text{vap}} H^\circ = 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Enthalpies standard de formation et entropies molaires standard à 298 K :

Espèces chimiques	$\text{Ni}_{(s)}$	$\text{CO}_{(g)}$	$\text{Ni}(\text{CO})_{4(\ell)}$
$\Delta_f H^\circ \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$		-111	-632
$S_m^\circ \text{ (J.K}^{-1}\text{.mol}^{-1}\text{)}$	30	198	320

Le nickel est le cinquième élément le plus important de la Terre. C'est un métal dur, malléable et ductile ce qui est à l'origine de sa principale utilisation dans les aciers inoxydables et dans les alliages de nickel comme par exemple dans les pièces de monnaie. De nos toits aux toitures des immeubles, les alliages contenant du nickel sont omniprésents dans notre quotidien. La pointe du Chrysler Building à New York est faite en grande partie de nickel, ce qui lui a permis de rester brillante jusqu'à aujourd'hui.

En association avec le cuivre ou le chrome, il est indispensable dans l'aéronautique ou l'électronique. Et avec du cadmium ou du zinc, il est utilisé dans les accumulateurs qui équipent de plus en plus les voitures hybrides et électriques. Ces utilisations concernent des applications de hautes technologies.

**Q2.** Son abondance isotopique est issue de ses cinq isotopes stables : 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  $^{64}_{28}\text{Ni}$ . Évaluer sa masse molaire atomique.

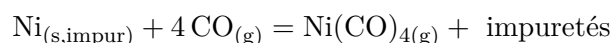
**Q3.** Le nickel cristallise dans la structure cubique à faces centrées.

- Évaluer son paramètre de maille  $a$  ainsi que son rayon atomique  $R(\text{Ni})$ , sachant que sa masse volumique vaut  $\rho = 8,9 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$ .
- Indiquer les sites d'insertion tétraédriques et octaédriques de la structure cristalline. Calculer le rayon maximal que peut avoir un atome qui se placerait sur un site octaédrique. On peut montrer de même que la taille maximale du rayon d'occupation d'un site tétraédrique dans le nickel vaut 27,8 pm. La taille des atomes de fer vaut  $R(\text{Fe}) = 124 \text{ pm}$ .

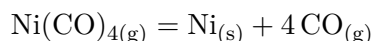
Les alliages du nickel appelés ferronickel sont-ils des alliages de substitution ou d'insertion ?

**Q4.** Le procédé Mond est un procédé de purification à 99,9 % du métal qui utilise la facilité unique du nickel à former du tétracarbonyle  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ . Le nickel, obtenu par réduction du minerai, est un produit solide impur contenant du cobalt, du fer et du cuivre.

Dans un premier réacteur le résidu métallique est traité au monoxyde de carbone  $\text{CO}$  à une température d'environ 50 à 60°C car seul le nickel réagit au  $\text{CO}$  dans ces conditions pour former un carbonyle gazeux :

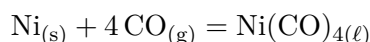


Le mélange gazeux de monoxyde de carbone et de tétracarbonyle de nickel est ensuite introduit dans un second réacteur chauffé à une température d'environ 220 à 250°C pour décomposer le  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , qui donne du nickel métallique :



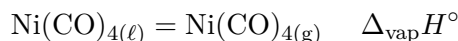
le nickel étant, cette fois, pur.

- Établir l'expression de l'enthalpie libre standard  $\Delta_r G^\circ(T) = \alpha + \beta T$  associée à la réaction :



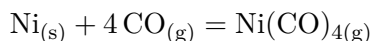
en-dessous de  $T_{\text{vap}} = 316 \text{ K}$ , où  $\alpha$  et  $\beta$  sont des constantes numériques à déterminer.

- À la température  $T_{\text{vap}} = 316 \text{ K}$  on assiste à l'équilibre :



Calculer l'entropie standard  $\Delta_{\text{vap}} S^\circ$  associée à cette réaction.

- Pour  $T \geq T_{\text{vap}}$ , calculer  $\Delta_r H^\circ$  et  $\Delta_r S^\circ$  associés à l'équilibre chimique :



En déduire  $\Delta_r G^\circ(T) = \alpha' + \beta' T$  dans ce domaine de température où  $\alpha'$  et  $\beta'$  sont des constantes numériques à déterminer. Commenter les signes de  $\alpha'$  et  $\beta'$ .

- Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 50°C et à 220°C. Commenter.
- Quel est l'effet d'une augmentation isobare de température ? Dans le premier réacteur, a-t-on intérêt à se placer à basse ou à haute pression ? Même question pour le second réacteur. Justifier.

- f) La carbonylation industrielle du nickel impur est réalisée dans des fours à tambours rotatifs, à la température de  $50^\circ\text{C}$  et à la pression standard  $P^\circ = 1$  bar. Pourquoi le four doit-il donc être vigoureusement refroidi à l'eau pour rester à  $50^\circ\text{C}$ ? Évaluer la quantité de chaleur évacuée par l'eau de refroidissement pour la transformation d'une tonne de nickel en carbonyle. Évaluer la fraction molaire  $x$  du tétracarbonyle dans ces conditions, une fois l'équilibre atteint, en supposant que la réaction est très avancée dans le sens de l'écriture de l'équation-bilan.

Cependant la pénétration du monoxyde de carbone dans l'alliage de nickel impur au cours de la carbonylation est très lente à  $50^\circ\text{C}$ . Pour augmenter la vitesse de réaction, il est nécessaire de travailler à une plus haute température égale à  $160^\circ\text{C}$  et à une plus forte pression  $P = 20$  bar.

- g) Vérifier que la fraction molaire de tétracarbonyle obtenu dans le premier réacteur vaut environ 0,66 à l'équilibre. Commenter.

## 2 Chute d'arbres

Dans tout le problème, exprimer ou déterminer une grandeur signifie en donner une expression littérale. En revanche calculer une grandeur signifie en donner une valeur numérique avec au plus deux chiffres significatifs. Les vecteurs sont surmontés d'une flèche ( $\vec{g}$ ) dans le cas général ou d'un chapeau s'ils sont unitaires ( $\|\hat{u}_z\| = 1$ ).

Dans tout le problème le champ de pesanteur  $\vec{g} = -g\hat{u}_z$  est uniforme et le référentiel terrestre est galiléen. Les données numériques utiles ainsi qu'un formulaire sont rassemblés en fin d'énoncé.

### A. - Chute d'un arbre mort

Un bûcheron assimilé à un point matériel  $B$  de masse  $m$  souhaite abattre un arbre mort assimilé à un cylindre homogène de masse  $M$  avec  $M > m$ , de hauteur  $H$  et de section droite carrée de côté  $2a$  représenté sur la figure 1(a).

Il tire pour cela sur un câble fixé en  $C$  à l'arbre, de longueur  $BC = \ell$  et de masse négligeable, afin de faire tourner l'arbre autour de l'axe  $(O, \hat{u}_y)$  dirigé par le vecteur  $\hat{u}_y = \hat{u}_z \wedge \hat{u}_x$ .

L'arbre étant mort, on néglige l'action de ses racines, de telle sorte qu'au moment où l'arbre commence à tourner, les actions de contact qu'il subit se limitent à une force  $\vec{R}_1 = T_1\hat{u}_x + N_1\hat{u}_z$  appliquée au point  $O$  et satisfaisant aux lois de COULOMB avec un coefficient de frottement  $f$ . De même les actions du sol sur le bûcheron sont décrites par une force  $\vec{R}_2 = T_2\hat{u}_x + N_2\hat{u}_z$  appliquée au point  $B$  et satisfaisant aux lois de COULOMB avec le même coefficient de frottement  $f$ . Les composantes  $T_1$ ,  $N_1$ ,  $T_2$  et  $N_2$  ont des valeurs algébriques.

Le câble est supposé tendu. On note  $\vec{F}$  la force exercée par le câble sur l'arbre au point  $C$ , supposée parallèle au câble et  $F$  sa norme. Les angles sont orientés positivement dans le sens trigonométrique autour de  $(O, \hat{u}_y)$  et on note  $\alpha$  l'angle (positif) entre  $\vec{BO}$  et  $\vec{BC}$ .

- Q1.** Le bûcheron est supposé ne pas glisser dans la situation initiale décrite par la figure 1(a). On suppose que son poids (en norme) est toujours supérieur à la norme de la force  $\vec{F}$  :  $mg > F$ .

Exprimer  $N_2$  et  $T_2$  en fonction de  $F$ ,  $\alpha$ ,  $m$  et  $g$ . En déduire l'expression de la valeur maximale  $F_{\max}$  de  $F$  en fonction de  $f$ ,  $m$ ,  $g$  et  $\alpha$ .

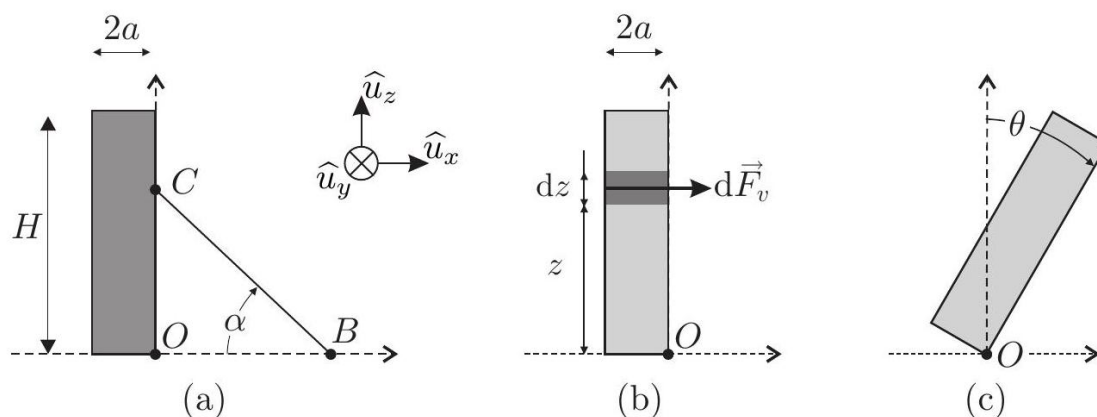


FIGURE 2 – Chute d'un arbre

- Q2.** L'arbre est supposé au repos dans la situation initiale décrite par la figure 1(a) et on suppose que  $\tan \alpha < \frac{1}{f}$ . Exprimer  $N_1$  et  $T_1$  en fonction de  $F$ ,  $\alpha$ ,  $M$  et  $g$ . En déduire que pour  $0 \leq F \leq F_{\max}$  le glissement n'est pas possible en  $O$ .
- Q3.** Exprimer la projection  $\Gamma_g$  du moment du poids de l'arbre en  $O$  sur  $\hat{u}_y$  dans la situation initiale décrite par la figure 1(a).
- Q4.** Soit  $\Gamma_B$  la composante sur  $\hat{u}_y$  du moment en  $O$  exercé par le bûcheron sur l'arbre via le câble. Quelle est la valeur minimale de  $\Gamma_B$  permettant à l'arbre de pivoter autour de l'axe  $(O, \hat{u}_y)$  ?
- Q5.** L'angle  $\alpha$  optimal est celui qui rend  $\Gamma_B$  maximal. En supposant  $F$  constant, déterminer cette valeur optimale  $\alpha_m$  de l'angle  $\alpha$ .

On suppose que, quelque soit l'angle  $\alpha$ , l'action du bûcheron est telle que l'on est à la limite du glissement :  $F$  prend la valeur  $F_{\max}$ .

- Q6.** Montrer que la composante  $\Gamma_B$  du moment exercé par le bûcheron via le câble s'écrit  $\Gamma_B = \frac{mg\ell}{\phi(\alpha)}$  avec  $\phi(\alpha) = \frac{1}{f \sin \alpha} + \frac{1}{\cos \alpha}$ . En déduire l'expression de  $\alpha_m$  en fonction de  $f$ . Vérifier que  $\alpha_m = \frac{\pi}{4}$  pour  $f = 1$ .
- Q7.** On donne  $M = 10^3$  kg,  $H = 20$  m,  $a = 0,5$  m,  $m = 10^2$  kg et  $f = 1$ . Calculer la force  $F_{\max}$  et la longueur de corde  $\ell$  nécessaires pour initier la rotation de l'arbre. Commenter.
- On suppose que l'arbre a commencé sa rotation autour de l'axe  $(O, \hat{u}_y)$ , repérée par l'angle  $\theta$  que fait  $\overrightarrow{OC}$  avec  $(O, \hat{u}_z)$ .

- Q8.** Après avoir fait une figure représentant la situation et faisant apparaître les différents paramètres, exprimer l'énergie potentielle de pesanteur  $E_p$  de l'arbre en fonction de  $M$ ,  $g$ ,  $H$ ,  $a$  et  $\theta$ . Le bûcheron opère de manière quasi-statique c'est-à-dire sans communiquer d'énergie cinétique à l'arbre. À partir de quel angle  $\theta_s$  peut-il lâcher le câble ?

## B. - Chute d'un arbre vivant sous l'effet du vent

Dans cette partie, on s'intéresse à la chute d'un arbre vivant, de hauteur  $H$ , sous l'effet d'un coup de vent violent. On néglige le rôle du poids de l'arbre : son mouvement résulte uniquement d'une compétition entre l'action du sol via les racines et l'action du vent.

**Q9.** Proposer un ordre de grandeur de la vitesse  $U$  pour un vent violent.

On convient de décrire l'action d'un vent soufflant dans la direction  $\hat{u}_x$  sur une tranche d'arbre (supposé vertical à ce stade) comprise entre  $z$  et  $z + dz$ , figure 1(b), par une force élémentaire de la forme  $\delta \vec{F}_v = 2a C_x \rho_a U^2 dz \hat{u}_x$  où  $\rho_a$  est la masse volumique de l'air et  $C_x$  un coefficient aérodynamique.

**Q10.** L'arbre étant vertical, exprimer la composante  $\Gamma_v$  sur  $\hat{u}_y$  du moment total en  $O$  des actions du vent en fonction de  $C_x$ ,  $\rho_a$ ,  $a$ ,  $H$  et  $U$ .

Dans toute la suite, les seuls mouvements étudiés seront ceux pour lesquels  $\theta \geq 0$ . Comme l'angle  $\theta$  reste inférieur à  $10^\circ$ , on supposera que  $\Gamma_v$  peut être approché par sa valeur lorsque l'arbre est vertical.

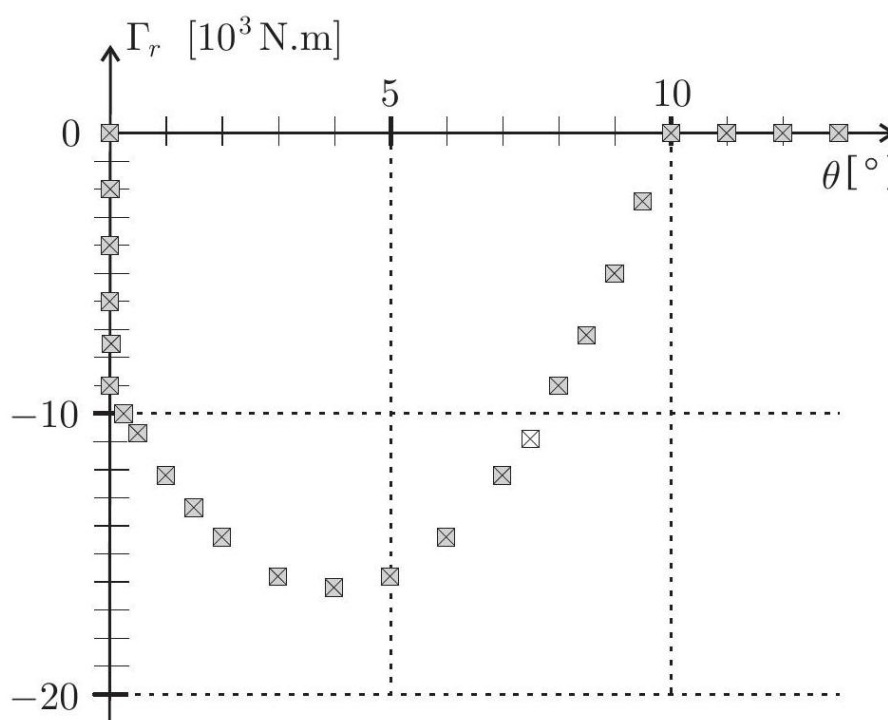


FIGURE 3 – Mesures du moment résistant. La taille des carrés représente l'incertitude de mesure.

L'action du sol sur l'arbre est décrite par un moment résistant de composante  $\Gamma_r$  sur  $\hat{u}_y$ , qui met en jeu des phénomènes complexes comme l'élasticité des racines, un déracinement partiel, l'entraînement de la terre, etc. Des essais de traction via un câble comme dans la partie A ont permis de relever les variations de  $\Gamma_r$  (en  $10^3 \text{ N.m}$ ) en fonction de  $\theta$  (en degrés) de la figure 2 dans le domaine  $\theta > 0$  auquel on se limite. Cette figure fait notamment apparaître une variation brutale au voisinage de  $\theta = 0$  que l'on modélise par une discontinuité telle que  $\Gamma_r(0) = 0$  et  $\Gamma_r(0_+) = \Gamma_0$ .

Par ailleurs, au-delà d'un certain angle  $\theta_c$ , l'arbre est totalement déraciné, de telle sorte que  $\Gamma_r = 0$ . Dans le domaine  $0 < \theta \leq \theta_c$ , on modélise les mesures expérimentales de  $\Gamma_r$  par un polynôme du deuxième degré de la forme :

$$\Gamma_r = \Gamma_0 \left( \beta + 4 \frac{\theta}{\theta_c} - 5 \frac{\theta^2}{\theta_c^2} \right) \quad \text{avec} \quad \Gamma_0 < 0 \quad (1)$$

- Q11.** Quelles valeurs doit-on donner aux paramètres  $\theta_c$  et  $\beta$  afin qu'il rende compte des mesures de la figure 2 ? Exprimer l'angle  $\theta_m$  pour lequel  $\Gamma_r$  atteint sa valeur minimale et la valeur  $\Gamma_m$  de ce minimum. Vérifier la cohérence entre les résultats expérimentaux et les valeurs de  $\theta_m/\theta_c$  et  $\Gamma_m/\Gamma_0$  issues du modèle.

Du point de vue de sa dynamique, l'arbre est désormais assimilé à une barre mince en rotation autour de l'axe  $(O, \hat{u}_y)$  avec un moment d'inertie  $J$ , soumis au moment constant  $\Gamma_v$  et au moment  $\Gamma_r(\theta)$  décrit par le modèle de l'équation (1). Initialement l'arbre est au repos en  $\theta = 0$  en présence d'un vent de vitesse  $U$  indépendante du temps et on s'interroge sur son évolution. On définit le paramètre  $p = \Gamma_v/|\Gamma_0|$ .

- Q12.** Discuter graphiquement selon la valeur de  $p$  la possibilité pour l'arbre de rester en équilibre en  $\theta = 0$ . Cet équilibre est-il stable ? Discuter graphiquement selon la valeur de  $p$  l'existence et la stabilité de positions d'équilibre en  $\theta_{\text{equ}} \neq 0$ . Dans le cas où il existe une position d'équilibre stable inférieure à  $\theta_c$ , expliquer sans calculs pourquoi on ne peut néanmoins pas être certain que l'arbre résiste au vent.

On se propose de trancher cette question. Les conditions initiales restent  $\theta = 0$  et  $\dot{\theta} = 0$ .

- Q13.** Montrer que la vitesse angulaire de l'arbre vérifie une équation de la la forme

$$\frac{1}{2}J\dot{\theta}^2 = |\Gamma_0|\theta P(u)$$

où  $P(u)$  est un trinôme du second degré pour la variable réduite  $u = \theta/\theta_c$  que l'on explicitera en fonction de l'unique paramètre  $p = \Gamma_v/|\Gamma_0|$ .

En déduire, en précisant soigneusement le raisonnement adopté, la valeur minimale  $p_c$  de  $p$  permettant au vent de déraciner l'arbre. Calculer la vitesse minimale  $U_c$  du vent permettant de déraciner l'arbre correspondant au graphe de la figure 2 sachant que  $H = 20$  m et  $a = 0,5$  m. On prendra  $C_x = 0,5$ .

On se place désormais dans le cas  $p = \frac{4}{3}$ .

- Q14.** Déterminer les bornes du mouvement de l'arbre. En réalité l'arbre finit par atteindre une position  $\theta_\infty$  où il reste immobile. Interpréter qualitativement ce résultat.

## Données numériques

- intensité de la pesanteur :  $g = 10 \text{ m.s}^{-2}$
- masse volumique de l'air :  $\rho_a = 1,0 \text{ kg.m}^{-3}$

## Formulaire

Lois de Coulomb : un solide en contact quasi-ponctuel sur un support subit de la part du support des actions de contact équivalentes à une force  $\vec{F}$  que l'on peut décomposer en une composante normale  $\vec{N}$  et une composante tangentielle  $\vec{T}$ .

En l'absence de glissement, on a  $\|\vec{T}\| < f \|\vec{N}\|$  où  $f$  est le coefficient de frottement.

En présence de glissement, la composante tangentielle  $\vec{T}$  est dirigée dans la direction opposée à celle du vecteur-vitesse de glissement et on a  $\|\vec{T}\| = f \|\vec{N}\|$ .