

Partie I – Détection synchrone CCINP PSI 2023

Q16. Système = {voiturette}

On se place dans le référentiel terrestre supposé galiléen.

Bilan des forces : poids (force conservative)
Réaction normale qui ne travaille pas
Pas de réaction tangentielle car frottements négligés

L'utilisation du théorème de l'énergie mécanique conduit à la conservation de l'énergie mécanique, d'où entre le haut (A) et le bas (B) de la piste inclinée, on obtient :

$$E_m(A) = E_m(B) \Leftrightarrow E_c(A) + E_{pp}(A) = E_c(B) + E_{pp}(B)$$

Or voiturette sans vitesse initiale $v_B = 0$, d'où : $E_c(A) = 0$ et $E_{pp}(B) = 0$

Conclusion : $mgh = \frac{1}{2}mv_B^2 \Leftrightarrow v_B = \sqrt{2gh}$

AN : $v_B = \sqrt{2 \times 10 \times 0,5} = \sqrt{10} \Leftrightarrow v_B \approx 3 \text{ m.s}^{-1}$

L'énergie potentielle de pesanteur est intégralement convertie en énergie cinétique.

Q17. À température ambiante, la vitesse de propagation des ondes sonores est de l'ordre de $c_0 = 340 \text{ m.s}^{-1}$.

D'après la relation de l'énoncé, on a :

$$f_R = \left(1 - 2 \frac{v}{c_0}\right) f_E = \left(1 - 2 \frac{3}{340}\right) \times 40.10^3 \approx (1 - 2.10^{-2}) \times 40.10^3 = 0,98 \times 40.10^3$$

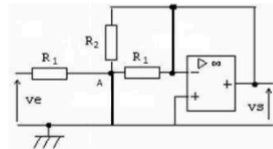
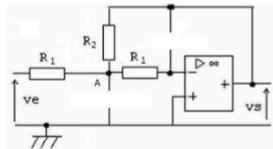
Ce qui donne une fréquence à la réception très proche de celle d'émission, c'est-à-dire de l'ordre de 40 kHz.

L'écart relatif entre f_R et f_E vaut : $\frac{|f_R - f_E|}{f_E} = 2 \frac{v}{c_0} \approx 2.10^{-2} = 2 \%$

L'écart relatif entre ces deux fréquences est inférieur à 20 %, par conséquent elles ne peuvent être directement distinguées à l'oscilloscope. Il est donc nécessaire d'utiliser le montage à détection synchrone.

Q18 Pour déterminer la nature du filtre sans calcul, nous remplaçons dans le montage les condensateurs par leurs équivalents à basse et haute fréquence :

— Basse fréquence ($f \ll f_0$) : les condensateurs sont remplacés par des interrupteurs ouverts (figure de gauche).



On a alors, en supposant les courants de polarisation nuls (ALI parfait)

$$\frac{V_e - V_A}{R_1} = \frac{V_A - V_s}{R_2} \Rightarrow V_s = -\frac{R_2}{R_1} V_e$$

— Haute fréquence ($f \gg f_0$) : les condensateurs sont remplacés par des fils (figure de droite). On a : $V_s = V^- = V^+ = 0$ (ALI idéal en régime linéaire).

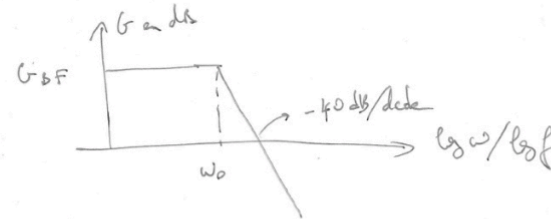
Le filtre laisse passer les signaux de basse fréquence mais coupe les signaux de haute fréquence : c'est un filtre passe-bas.

En faisant tendre ω vers 0 et vers $+\infty$ dans les fonctions de transfert H_1 et H_2 , on remarque que H_1 est la fonction de transfert d'un filtre passe bas de gain statique G_0 et H_2 celle d'un filtre passe-haut.

Le montage (le bon, pas celui de l'énoncé) correspond à la fonction de transfert H_1 .

Q19. À partir de l'étude qualitative, on obtient $G_0 = \frac{V_s}{V_e}(\omega = 0) = -\frac{R_2}{R_1}$

220 - Allure du diag. de Bode



droites asymptotiques

$$\bullet BF = \omega/\omega_0 \ll 1$$

$$H_{BF} \approx G_0$$

$$G_{BF} = 20 \lg G_0$$

$$\bullet HF : \omega/\omega_0 \gg 1$$

$$H_{HF} \approx \frac{G_0}{(\omega/\omega_0)^2}$$

$$\rightarrow G_{HF} = 20 \lg G_0 - 40 \lg (\omega/\omega_0)$$

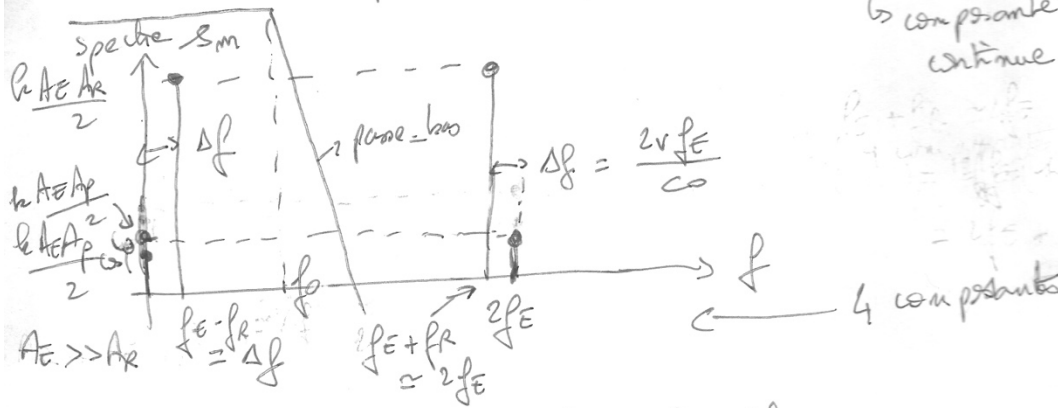
Intersection $\Rightarrow G_{HF} = G_{BF} \Rightarrow \omega/\omega_0 = 1 \rightarrow \omega = \omega_0$

224-bis - $s_R = A_R \cos(\omega_f t + \varphi) + A_P \cos(\omega_f t + \varphi)$
 $s_E = A_E \cos \omega_f t$ avec $f_E = 40 \text{ kHz}$

$$s_m(t) = k s_E s_R = k A_R A_E \cos(\omega_f t + \varphi) \cos \omega_f t + k A_P A_E \cos(\omega_f t + \varphi) \cos \omega_f t$$

$$= \frac{k A_E}{2} \left(A_R \cos(\omega(f_E - f_R)t + \varphi) + A_R \cos(\omega(f_E + f_R)t + \varphi) + A_P \cos(\omega(2f_E)t + \varphi) + A_P \cos \varphi \right)$$

composante continue



• $f_E + f_R = 2f_E(1 - \frac{1}{Q_0}) = 2f_E - \Delta f \approx 2f_E$

• $f_E - f_R = \Delta f = \frac{2v f_E}{c_0}$

Le filtre a pour but de supprimer les hts fréq. $\approx 2f_E \approx 80 \text{ kHz}$
 pour ne garder que la composante à $f_E - f_R = \Delta f \approx 100 \text{ Hz}$
 Il faut donc

$$\Delta f = \frac{2v f_E}{c_0} < f_0 \ll 2f_E$$

$$\approx 2.10^{-2} f_E$$

($\frac{1}{Q_0} = \frac{3}{340} \approx 10^{-2}$) n'est pas "si grande".
 (f_E) Finalement la marge de manœuvre pour le choix. Il faudra utiliser un filtre au moins d'ordre de 2 pour être efficace.

Q21. Mesurons la fréquence des signaux sur l'oscillogramme. La période est de 5 ms donc la fréquence est $f = \frac{1}{T} = 200 \text{ Hz}$.

On lit en page 5 de l'énoncé que la fréquence de résonance des transducteurs piézoélectriques est de 40 kHz. On en déduit que $f_E = 40 \text{ kHz}$. Ainsi, $f_0 = 20 f_E \frac{v}{c_0} \approx 7 \text{ kHz}$.

On a $f \ll f_0$, ce qui confirme que l'essai est réalisé à "basse fréquence".

On peut alors mesurer le rapport $\frac{V_s}{V_e}$. L'amplitude du signal d'entrée est de 100 mV et celle du signal de sortie 10 V. De plus, les signaux sont en opposition de phase. On a alors $\frac{V_s}{V_e} = -1,0 \cdot 10^2$.

Or, $\frac{V_s}{V_e} = G_0 = -\frac{R_2}{R_1} \Rightarrow R_2 = -R_1 G_0$ soit $R_2 = 100 \text{ k}\Omega$.

Q22. Pour déterminer les expressions des tensions de sortie $s_1(t)$ et $s_2(t)$, il faut déterminer l'amplitude et la phase à l'origine de ces signaux grâce à la fonction de transfert. Les signaux de sortie auront la même pulsation que les signaux d'entrée (filtre linéaire).

1. Signal d'entrée $e_1(t)$: $\omega = \omega_0$. On a alors $H_1 = \frac{G_0}{2jm} = \frac{G_0}{j\sqrt{2}}$.

L'amplitude du signal de sortie s'écrit alors : $S_{1,m} = |H_1| E_{1,m} = \frac{|G_0|}{\sqrt{2}} E_{1,m} = \frac{R_2}{\sqrt{2} R_1} E_{01}$ (ce qui confirme bien que $\omega_0 = \omega_c$ avec le choix de la valeur de m).

La phase à l'origine du signal de sortie s'écrit alors : $\varphi_{1,s} = \varphi_{1,e} + \arg(H_1) = \frac{\pi}{2}$

Finalement, on obtient

$$s_1(t) = \frac{R_2}{\sqrt{2} R_1} E_{01} \cos\left(\omega_0 t + \frac{\pi}{2}\right) = -\frac{R_2}{\sqrt{2} R_1} E_{01} \sin(\omega_0 t)$$

2. Signal d'entrée $e_2(t)$: $\omega = 100\omega_0$. On a alors $H_1 \approx \frac{G_0}{-\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right)^2} = -\frac{G_0}{10^4}$.

L'amplitude du signal de sortie s'écrit alors : $S_{2,m} = |H_1| E_{2,m} = \frac{|G_0|}{10^4} E_{2,m} = \frac{R_2}{10^4 R_1} E_{02}$.

La phase à l'origine du signal de sortie s'écrit alors : $\varphi_{2,s} = \varphi_{2,e} + \arg(H_1) = 0$

Finalement, on obtient

$$s_2(t) = \frac{R_2}{10^4 R_1} E_{02} \cos(100\omega_0 t)$$

Q23. À la sortie du montage, on doit obtenir un signal de fréquence $f_E - f_R$ (avec une composante continue en présence d'obstacles fixes pour lesquels s_E et s_R ont la même fréquence). On s'intéresse ici à la fréquence de la composante variable. La donnée de deux oscillogrammes n'est pas forcément intéressante et peut, au contraire, perturber les étudiants (on voit une sorte de "batttement" dans l'oscillogramme 2 ...).

On utilise ici l'oscillogramme 3 et on mesure la fréquence du signal.

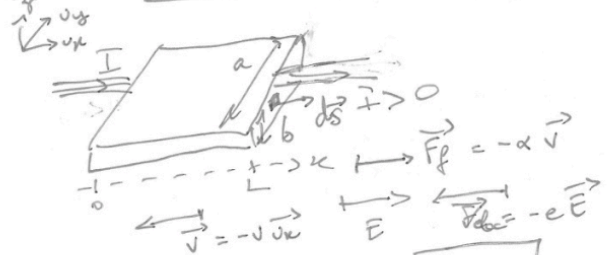
On compte 7 carreaux pour 4 périodes donc $T = \frac{7}{4} \text{ ms}$ puis $f = \frac{4}{7} \text{ kHz}$.

Enfin, $v = \frac{c_0 f}{2 f_E}$ donc $v = \frac{3,4 \cdot 10^2 \times 4 \cdot 10^3}{14 \times 4 \cdot 10^4} = \frac{3,4}{1,4} \approx 2,5 \text{ m/s}$ On obtient bien l'ordre de grandeur prévu en Q16.

Deuxième partie - Conduction électrique et effet Hall.

2021-CANP
TFC

I-1 - Mécanisme de la conduction électrique



Q-16 - Non relativiste $\rightarrow v \ll c$ pas d'effet relativiste à prendre en compte

Q-17 - Par déf $\rightarrow \vec{j} = \rho \vec{v}$ avec ρ la densité de charges $\rightarrow \rho = -n \cdot e$

$$\vec{j} = -n e \vec{v}$$

$$I = \int \vec{j} \cdot d\vec{S} \text{ avec } d\vec{S} = dS \vec{u}_x$$

$$I = \int -n e (-v \vec{u}_x) \cdot dS \vec{u}_x = n e v \int dS \quad \begin{matrix} \swarrow v \text{ uniforme} \\ \text{sur } S \end{matrix}$$

$$I = n e v a b$$

Q-18 - Appliquons la PFD à un e^- de masse m dans le réf. galiléen du laboratoire :

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = \vec{F}_{\text{ext}} = \vec{F}_{\text{elec}} + \vec{F}_f \quad (\text{absence de champ } \vec{B} \text{ ici})$$

$$m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e \vec{E} - \alpha \vec{v}$$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} = -\frac{e}{m} \vec{E} \text{ avec } \tau = \frac{m}{\alpha}$$

τ représente la durée du régime transitoire au bout duquel les e^- atteignent leur vitesse finale de migration (en régime permanent). D'un point de vue microscopique, il s'agit du temps moyen entre 2 collisions pour les e^- .

$$Q-19 - \frac{1}{m e} \left(\frac{d\vec{j}}{dt} + \frac{\vec{j}}{\tau} \right) = -\frac{e}{m} \vec{E}$$

$$\boxed{\frac{d\vec{j}}{dt} + \frac{\vec{j}}{\tau} = \frac{n e^2}{m} \vec{E}}$$

Q-20 - En régime statos. $\frac{d\vec{j}}{dt} = \vec{0}$

$$\text{donc } \vec{j} = \gamma \vec{E} = \left(\frac{n e^2 \tau}{m} \right) \vec{E}$$

Loi d'Ohm locale

Q-21 - Aluminium $Z=13$ Structure électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$
couche de valence $3e^-$
 $\hookrightarrow 3e^-$ de conduct

$$\tau = \frac{m \gamma}{n e^2} \text{ avec } n = \frac{4 \times 3}{V_{\text{maille}}} = \frac{12}{a^3}$$

CFC \rightarrow paramètre de maille a
 $a\sqrt{2} = 4 R_{\text{Al}}$

$$n = 2,715 \cdot 10^{29} \text{ m}^{-3}$$

$$\tau = \frac{9,1 \cdot 10^{-31} \times 3,7 \cdot 10^5}{2,715 \cdot 10^{29} \times (1,6 \cdot 10^{-19})^2}$$

$$\boxed{\tau = 4,9 \cdot 10^{-15} \text{ s}}$$

avec 8 atomes/sommets
6 atomes/face
 $\hookrightarrow 4$ entités par maille

Loi d'Ohm valable tant que $f \ll \frac{1}{\tau} \approx 10^{14} \text{ Hz}$!
Loi valable jusqu'aux infrarouges!

variante temporelle du champ de \vec{E}
 $T \gg \tau \rightarrow$ temps de relaxation
 $f \ll \frac{1}{\tau} \approx 10^{14} \text{ Hz}$!
domaine visible!

Q22 - Équation de conservation de la charge

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \text{div } \vec{j} = 0$$

I-2 - d'effet Hall

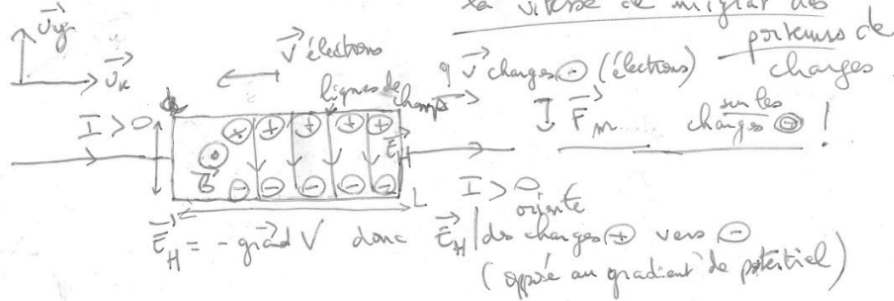
a. Aspect qualitatif

Q25 - $\vec{F}_m = q \vec{v} \wedge \vec{B}$

Q26 - $\vec{P} = \vec{F}_m \cdot \vec{v} = 0$
(produit mixte nul)

La force magnétique ne modifie pas la vitesse de migration des porteurs de charges.

Q27 - Q28



L'accumulation d' e^- mobiles sur une face et le défaut $+$ sur l'autre créent un gradient de potentiel électrique à l'origine de l'apparition du champ électrique de Hall.

b - Modélisation

Q29 - $m \frac{d\vec{v}}{dt} = -e\vec{E} - \alpha \vec{v} - e\vec{v} \wedge \vec{B}$

$$\frac{d\vec{v}}{dt} + \frac{\vec{v}}{\tau} + \frac{e}{m} \vec{v} \wedge \vec{B} = -\frac{e}{m} \vec{E}$$

Q30 - Avec $\vec{j} = -ne\vec{v}$

$$\frac{d\vec{j}}{dt} + \frac{\vec{j}}{\tau} + \frac{e}{m} \vec{j} \wedge \vec{B} = + \frac{nec^2}{m} \vec{E}$$

$$\frac{d\vec{j}}{dt} + \frac{\vec{j}}{\tau} + \frac{e\vec{B}}{m} \wedge \vec{j} = \frac{nec^2}{m} \vec{E}$$

$$\omega_c = \frac{eB}{m}$$

$$\frac{nec^2}{m} = \frac{\alpha}{m} \left(\frac{nec^2}{\alpha} \right) = \frac{1}{\tau} \frac{nec^2 \tau}{m} = \gamma$$

avec $\omega_c = \frac{eB}{m}$

Q31 - ω_c est la pulsation cyclotron à laquelle un e^- tourne autour du champ \vec{B} (lorsque celle-ci agit uniquement)

Q32 - En régime permanent, l'éq. diff. devient :

$$\frac{\vec{j}}{\tau} - \omega_c \wedge \vec{j} = \frac{\gamma}{\tau} \vec{E}$$

$$\vec{E} = \frac{\vec{j}}{\gamma} - \frac{\tau \omega_c}{\gamma} \vec{v}_3 \wedge \vec{j}$$

En proj. sur \vec{ax} et \vec{ay}

$$\begin{cases} E_x = \frac{jx}{\gamma} + \frac{\tau\omega_c}{\gamma} jy \\ E_y = \frac{jy}{\gamma} - \frac{\tau\omega_c}{\gamma} jx \end{cases} \rightarrow \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\gamma} & \frac{\tau\omega_c}{\gamma} \\ -\frac{\tau\omega_c}{\gamma} & \frac{1}{\gamma} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} jx \\ jy \end{pmatrix}$$

Unité des $\rho_{ij} = \left[\frac{1}{\gamma} \right] = \Omega \cdot m$

$$\begin{cases} \rho_{xx} = \rho_{yy} = \frac{1}{\gamma} \\ \rho_{xy} = -\rho_{yx} = \frac{\tau\omega_c}{\gamma} \end{cases}$$

résistivité = inverse de la conductivité

Q.33. $E_y = \frac{jy}{\gamma} - \frac{\tau\omega_c}{\gamma} jx = -\frac{\tau\omega_c}{\gamma} jx$ avec $jy = 0$

$I = jx \cdot ab$ et $V_H = \int dV = - \int E_y dy = -E_y \cdot a$

$V_H = \frac{\tau\omega_c a}{\gamma} jx$

$V_H = R_H I$

$\hookrightarrow R_H = \frac{V_H}{I} = \frac{\tau\omega_c a}{\gamma I} \times \frac{I}{ab}$

$R_H = \frac{\tau\omega_c}{\gamma b} = \frac{\mu \times B}{m v e \times \mu b}$

$R_H = \frac{B}{m v e b}$

Q.34 - Pour B, connue ~~on~~ mesurant V_H et I on a accès à R_H donc mv

Pour mv et b connus, on a accès à B .

Q.35 - AN: $R_H = \frac{1}{47 \cdot 10^{23} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 10^{-4}} \approx \frac{1}{4} \cdot 10^6$

alors $V_H \approx 1 \times \frac{1}{4} \cdot 10^{-6} \text{ V} \approx 99 \text{ } \mu\text{V}$

Cette tension est très difficilement mesurable (appareil classique capable de mesurer des tens de qq mV)

Q.36 - Pour un semi-conducteur (extrinsèque)

comme le silicium

$mv = 7,8 \cdot 10^{24} \times e$

$mv = 10 \cdot 10^{24} \cdot 10^{-3}$

$mv \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$

$-\frac{172 \cdot 10^{-3} \times 1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23} \times 300}$

$-9,665 \cdot 10^4$ à $T \approx 300 \text{ K}$
à T ambiante!

La densité en porteurs de charge est divisée par 10^7 !
par rapport à un bon conducteur ohmique
La tension de Hall sera alors de l'ordre du Volt dans les
conditions précédentes, alors facilement mesurable.

Q.37 - $R_H = \frac{B}{m v e b} = \frac{B}{m v e b} e \frac{1}{k_B T}$

la $R_H = \ln \frac{B}{m v e b} + \frac{1}{k_B T}$

dérivée $\frac{dR_H}{R_H} = \frac{-1}{k_B T^2} dT \rightarrow \frac{\Delta R_H}{R_H} = \frac{1}{k_B T^2} \Delta T$

AN: $\Delta T = 10 \text{ K}$
 $T = 300 \text{ K}$

$\frac{\Delta R_H}{R_H} = \frac{172 \cdot 10^{-3} \times 1,6 \cdot 10^{-19} \times 10}{1,38 \cdot 10^{-23} \times (300)^2} \approx 22 \times 10^{-15}$
 $= 22 \cdot 10^{-15} !!$

Inconvénient: la valeur de R_H et V_H est très sensible à la température et notamment à l'effet Joule qui fait augmenter la température du matériau.

Les capteurs actuels sont spécifiquement conçus pour évaluer efficacement cette chaleur et maintenir une T la + constante possible.

Purification du Nickel CCINP MP 2022

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 $\Delta_f H^0(Ni(s)) = 0$:

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

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

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

On utilise la définition de l'entropie molaire :

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

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

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

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 :

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

$$\text{AN : } Q = 2,7.10^9 \text{ J}$$

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

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

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

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

En supposant la réaction très avancée, on fait l'hypothèse que $x \approx 1$, 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 : $\varepsilon = 8,4.10^{-2} \ll 1$: l'hypothèse est validée, on en déduit $x = 92\%$

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

$$Ni(CO)_{4(l)} = Ni(CO)_{4(g)} \text{ de constante d'équilibre } K_2^0$$

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

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

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

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

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

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

AN : $P_{eq}(T_2) = 21 \text{ bar}$. 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 $x = 0,66$: $Q_{r,eq} = 6,2.10^{-3}$. On obtient un très bon accord avec la valeur de $K^0(160^\circ\text{C}) = 6,3.10^{-3}$, 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.