

PSI2. devoir en classe n°3. 4h . Samedi 30 novembre 2024. Proposition de solution.

Problème n°1.Physique 1 - Mines Ponts PSI - Proposition de corrigé

I. Analyse de Fourier et échantillonnage d'un signal électronique

1 Le spectre associé à la fonction $x(t)$ est un pic à la fréquence f_0 . De plus, on a :

$$x_e(t) = x(t) \times p(t) = \cos(2\pi f_0 t) \cos(2\pi f_1 t)$$

Ici, comme l'on sait très bien tracer le spectre d'une fonction sinusoïdale, il faut ramener ce produit à une combinaison linéaire de sinus/cosinus. Ça se fait facilement via la relation de trigonométrie $2\cos a \cos b = \cos(a + b) + \cos(a - b)$ d'où :

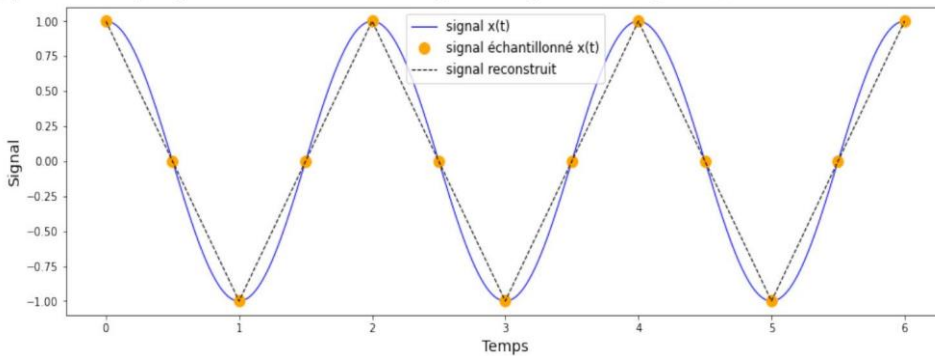
$$x_e(t) = \frac{1}{2} \cos\{2\pi(f_0 + f_1)t\} + \frac{1}{2} \cos\{2\pi(f_1 - f_0)t\}$$

On obtient ainsi :

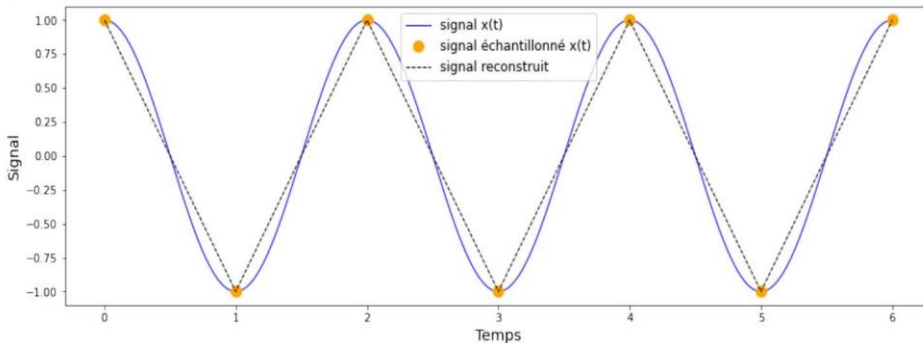


2 On comprend donc que le signal échantillonné est tel que : $x_e(t) = \begin{cases} \cos(2\pi f_0 t) & \text{si } t = kT_e \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$ Ensuite, représentons le signal échantillonné $x_e(t)$ et le signal $x(t)$ dans les trois situations évoquées.

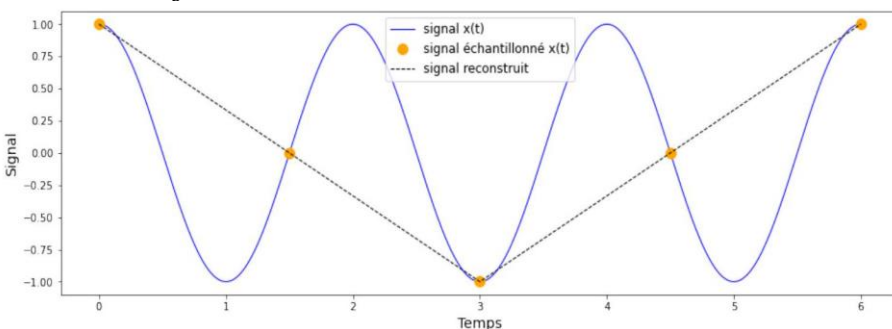
- si $f_e = 4f_0$, ça veut dire qu'il y a un échantillon tous les quarts de période du signal $x(t)$.



- si $f_e = 2f_0$, ça veut dire qu'il y a un échantillon toutes les demi-périodes du signal $x(t)$.



- si $f_e = \frac{4}{3}f_0$, ça veut dire qu'il y a un échantillon tous les trois-quarts de période du signal $x(t)$.



Wie Gott in Frankreich.

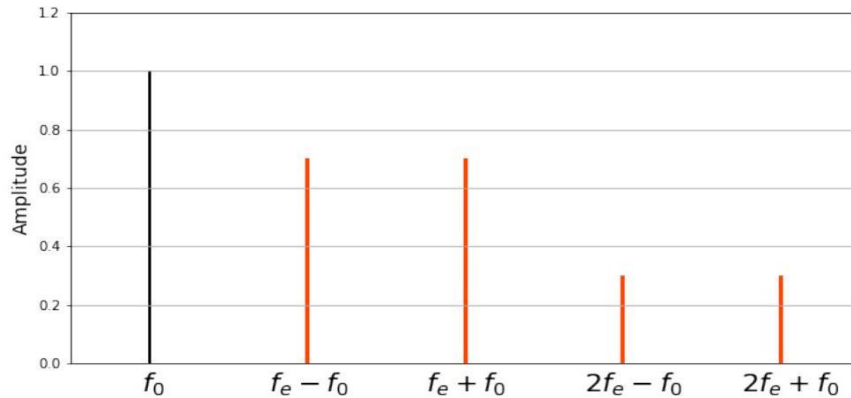
Dans le troisième cas, on voit qualitativement que le signal reconstruit visuellement à partir des échantillons (en trait tireté) n'a pas la même périodicité que le signal qui a été échantillonné. Il n'est donc pas représentatif du signal analogique de départ.

3 Cette fois en utilisant la même relation trigonométrique qu'à la Q1, on obtient :

$$x_e(t) = a_0 \cos(2\pi f_0 t) + \sum_{k=1}^{\infty} \left\{ \frac{a_k}{2} \cos(2\pi(kf_e - f_0)t) + \frac{a_k}{2} \cos(2\pi(kf_e + f_0)t) \right\}$$

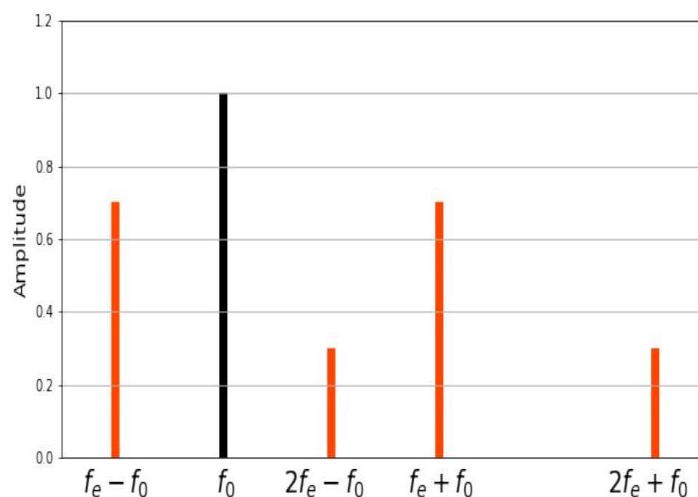
Pour $f_e = 4f_0$, on aura donc dans le spectre :

- un pic à la fréquence f_0 , d'amplitude a_0 ;
- un pic à la fréquence $f_e - f_0 = 3f_0$, d'amplitude $a_1/2$;
- un pic à la fréquence $f_e + f_0 = 5f_0$, d'amplitude $a_1/2$;
- un pic à la fréquence $2f_e - f_0 = 7f_0$, d'amplitude $a_2/2$;
- un pic à la fréquence $2f_e + f_0 = 9f_0$, d'amplitude $a_2/2$; soit (amplitudes respectives arbitraires pour a_0, a_1 et a_2) :



Pour $f_e = \frac{4}{3}f_0$, on aura donc dans le spectre :

- un pic à la fréquence f_0 , d'amplitude a_0 ;
- un pic à la fréquence $f_e - f_0 = \frac{1}{3}f_0$, d'amplitude $a_1/2$;
- un pic à la fréquence $f_e + f_0 = \frac{7}{3}f_0$, d'amplitude $a_1/2$;
- un pic à la fréquence $2f_e - f_0 = \frac{5}{3}f_0$, d'amplitude $a_2/2$;
- un pic à la fréquence $2f_e + f_0 = \frac{11}{3}f_0$, d'amplitude $a_2/2$; soit (amplitudes respectives arbitraires pour a_0, a_1 et a_2) :

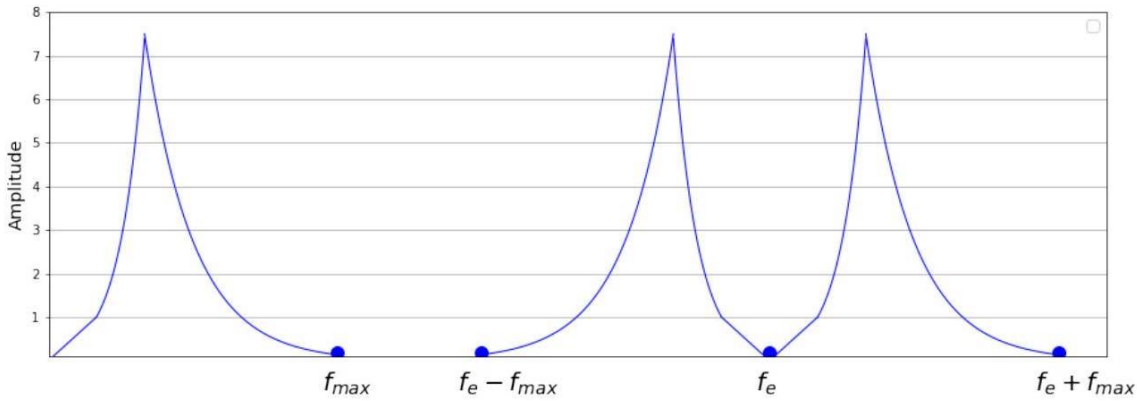


Dans ce second cas, les spectres se chevauchent. En conservant seulement l'intervalle de 0 à f_e , on ne conserve que deux pics dont le premier est issu du spectre replié, ces deux pics se situent de part et d'autre de la fréquence $\frac{(f_e - f_0) + f_0}{2} = \frac{f_e}{2}$.

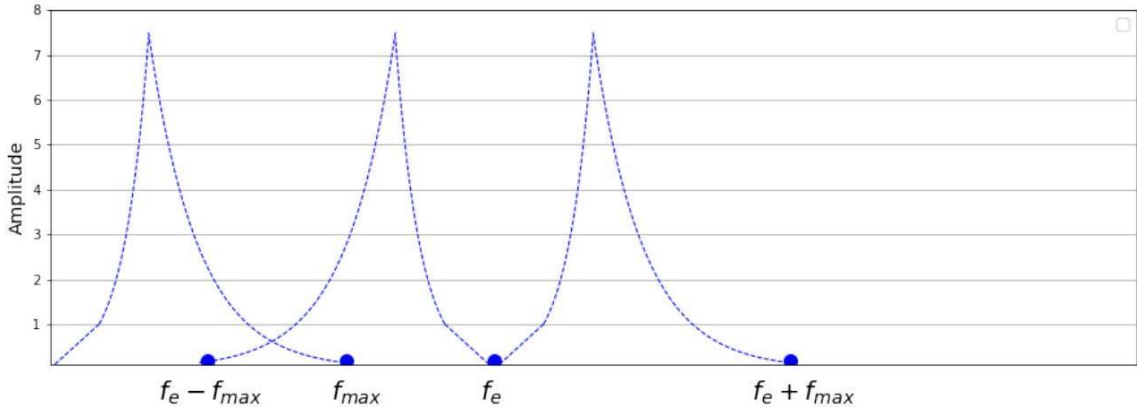
- 4 A la Q2, on voit que le signal est "perdu" quand f_e devient trop petite. Et en particulier à la Q3, on note que cela s'observe lorsque $|f_e - f_0| < f_0$. Dans ce cas le pic de plus basse fréquence n'est plus celui que l'on souhaite, in fine, récupérer. La condition à respecter est donc $f_e - f_0 > f_0$, soit :
- $$f_e > 2f_0$$
- 5 Si la fréquence f_{max} est bien échantillonnée, alors $f_e > 2f_{max}$ et donc de fait toutes les fréquences f du signal le seront également car $f < f_{max}$.

Si le critère de Shannon est respecté, on a une allure du type :

Wie Gott in Frankreich.



En revanche, si ça n'est pas le cas, on a chevauchement, comme ci-dessous :



(les amplitudes dans la partie associée au chevauchement vont se superposer, ce n'est pas représenté sur le schéma qualitatif ci-dessus).

Pour un signal sonore audible $f_{max} = 20\text{kHz}$ et on peut prendre $f_e = 60\text{kHz}$ par exemple, pour respecter le critère de Shannon, sans non plus relever un nombre d'échantillons excessif ce qui peut poser des problèmes, par exemple de mémoire.

6 Il faut un filtre passe-bas de fréquence de coupure $f_{max} < f_c < f_e - f_{max}$ pour récupérer le spectre du signal de départ. On pourrait par exemple choisir $f_c = 30\text{kHz}$ dans le cas de l'exemple précédent. Un filtre passe bas d'ordre 2 semble dans ce cas plus pertinent qu'un d'ordre 1 parce que $f_e - f_{max} = 40\text{kHz}$ est très proche de f_c . Sinon, avec un filtre d'ordre 1, il vaut mieux avoir travaillé au préalable avec une fréquence d'échantillonnage bien plus élevée (que celle de 60kHz proposée à la réponse précédente). 7. Chaque voie stocke donc $N = \frac{\Delta t}{T_e}$ échantillons sur 16 bits. La taille minimale du fichier est donc:

$$\frac{2 \times N \times 16}{8 \times 10^6} = \frac{2 \times 7.5 \times 6 \times 4.41 \times 10^6 \times 4 \times 4}{8 \times 10^6} \sim 7,9.10^2 \text{ Mo}$$

III. Analyse de Fourier et diffusion thermique

15 Méthode lourde. On peut chercher une expression du type : $D = \mu^\alpha \lambda^\beta c^\gamma$

avec :

$$\begin{aligned} -[D] &= L^2 \cdot T^{-1} \\ -[\mu] &= M \cdot L^{-3} \\ -[\lambda] &= \frac{[J]}{[\text{grad}T]} = \left[\frac{J \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}{K \cdot m^{-1}} \right] = \left[\frac{kg \cdot m^2 \cdot s^{-2} \cdot m^{-2} \cdot s^{-1}}{K \cdot m^{-1}} \right] = M \cdot T^{-3} \cdot L \cdot K^{-1}; \\ -[c] &= \left[\frac{J}{mT} \right] = \left[\frac{kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}}{kg \cdot K} \right] = L^2 \cdot T^{-2} \cdot K^{-1} \end{aligned}$$

d'où :

$$L^2 \cdot T^{-1} = M^\alpha \cdot L^{-3\alpha} \cdot M^\beta \cdot T^{-3\beta} \cdot L^\beta \cdot K^{-\beta} \cdot L^{2\gamma} \cdot T^{-2\gamma} \cdot K^{-\gamma}$$

On en déduit le système des quatre équations :

$$\begin{cases} 2 = -3\alpha + \beta + 2\gamma \\ 0 = \alpha + \beta \\ -1 = -3\beta - 2\gamma \\ 0 = -\beta - \gamma \end{cases}$$

D'où l'on tire finalement :

$$\alpha = -1; \beta = 1; \gamma = -1 \text{ soit } D = \frac{\lambda}{\mu c}$$

Wie Gott in Frankreich.

Ainsi comme D est homogène au carré d'une distance sur un temps, on peut exprimer τ comme :

$$\tau = \frac{L^2}{D} = \frac{L^2 \mu c}{\lambda} = \frac{4.10^2 \times 7,9.10^3 \times 5^2 \cdot 10^{-2}}{8.10} \sim 10^4 \text{ s}$$

16 La loi de Fourier est : $\vec{j}_{th} = -\lambda \text{grad}T$

Ici $T = T(\theta, t)$ d'où $\text{grad}T = \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \vec{e}_\theta$ et donc : $\vec{j}_{th} = -\frac{\lambda}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \vec{e}_\theta$

Les lignes de champ correspondent à des cercles concentriques.

17 Un bilan d'énergie sur le volume dV donne : $d^2U = \delta^2Q$

Avec $d^2U = dU(t + dt) - dU(t) = dmcT(\theta, t + dt) - dmcT(\theta, t) = \mu c \frac{\partial T}{\partial t} dt dV$.

Par ailleurs

$$\begin{aligned} \delta^2Q &= \delta^2Q_{diff} + \delta^2Q_{conv} \\ &= (j(R, \theta) a^2 dt - j(R, \theta + d\theta) a^2 dt) - h(T - T_e) dS_{lat} dt \\ &= -\frac{\partial j}{\partial \theta} a^2 d\theta dt - h(T - T_e) dS_{lat} dt \\ &= \frac{\lambda a^2}{R} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} d\theta dt - h(T - T_e) 4R d\theta dt \end{aligned}$$

(il faut veiller au signe devant le terme conducto-convectif, c'est une erreur assez courante). On réinjecte les deux membres développés dans le bilan d'énergie et en simplifiant par $d\theta$ et dt , on obtient :

$$\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{R^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} - \frac{4h}{a} (T - T_e)$$

18 Dans le cas stationnaire, on a bien sûr : $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$, soit en reprenant l'équation précédente et en introduisant δ :

$$\frac{d^2\theta}{dt^2} - \left(\frac{R}{\delta}\right)^2 T = -\left(\frac{R}{\delta}\right)^2 T_e$$

La solution de cette équation est :

$$T(\theta) = A \exp\left(-\frac{R\theta}{\delta}\right) + B \exp\left(\frac{R\theta}{\delta}\right) + T_e$$

Et puis $[\delta] = L \text{car } \frac{R\theta}{\delta}$ doit être adimensionné.

19 Il y a un pic de température en $\theta = 0$. A proximité de $\theta = \pi$, la température varie peu, le flux s'annule. Au final, les conditions aux limites donnent donc : $\begin{cases} T(0) = T_1 \\ j(\pi) = 0 \end{cases}$

Les deux équations donnent : $\begin{cases} A + B = T_1 - T_e \\ A \exp\left(-\frac{R\pi}{\delta}\right) = B \exp\left(\frac{R\pi}{\delta}\right) \end{cases}$

d'où l'on déduit :

$$B = \frac{T_1 - T_e}{1 + \exp\left(\frac{2R\pi}{\delta}\right)} \quad \text{et} \quad A = \frac{\exp\left(\frac{2R\pi}{\delta}\right)}{1 + \exp\left(\frac{2R\pi}{\delta}\right)} (T_1 - T_e)$$

et donc la solution complète est :

$$T(\theta) = T_e + \frac{T_1 - T_e}{1 + \exp\left(\frac{2R\pi}{\delta}\right)} \left\{ \exp\left(\frac{R\theta}{\delta}\right) + \exp\left(\frac{R(2\pi - \theta)}{\delta}\right) \right\}$$

20 On s'attend à ce que la diffusion soit complètement établie lorsque $\tau = \frac{L^2}{D} = \frac{\mu c L^2}{\lambda}$, avec $L = 2\pi R$. Au final :

$$\tau = \frac{7,9.10^3 \times 4.10^2 \times 4 \times \pi \times 1,6^2 \cdot 10^{-2}}{8.10} \sim 1,5.10^4 \text{ s}$$

Au final, on obtient:

$$\tau \sim 4 \text{ h}$$

On retrouve bien le même ordre de grandeur.

21 Il n'y a pas de terme de conducto-convection, donc cette fois : $\mu c \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{R^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2}$

en utilisant le fait que $T(\theta, t) = f_n(\theta) g_n(t)$ on obtient : $\frac{\mu c R^2}{\lambda} \frac{f_n}{f_n''} = \frac{g_n}{g_n'}$

Ces deux termes sont égaux mais dépendent a priori de variables différentes : la seule possibilité est qu'ils s'égalisent chacun avec la même constante que l'on va noter α . En conséquence, on a :

- d'une part $g_n = \alpha g_n'$ soit $g_n = a_n \exp(t/\alpha)$
- d'autre part $f_n'' - \frac{\mu c R^2}{\lambda \alpha} f_n = 0$. Comme α est forcément négative (sinon g_n diverge), c'est une équation du type oscillateur harmonique dont la solution est donc $f_n(\theta) = A \cos\left(\sqrt{\frac{\mu c R^2}{-\lambda \alpha}} \theta + \varphi\right)$

En posant $A = B_n$, $\alpha = -\tau_n$ et en prenant $\varphi = 0$ par un choix judicieux de l'origine des angles θ , on aboutit à :

$$T_n(\theta, t) = B_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) \text{ avec } \frac{1}{d_n} = \frac{\mu c}{\lambda \tau_n}$$

Wie Gott in Frankreich.

22 T_m représente la température moyenne le long du profil de $\theta = -\pi$ à $\theta = \pi$. La solution de la question précédente a pour périodicité $\theta = 2\pi \frac{d_n}{R}$ et est une solution de l'équation étudiée. Or on peut noter que dans la géométrie associée au problème, il faut une fonction qui se répète à minima tous les 2π . Toute fonction de période $\frac{2\pi}{n}$ avec n entier naturel non nul correspond donc. On en déduit donc que :

$$\theta = 2\pi \frac{d_n}{R} = \frac{2\pi}{n} \text{ soit } n = \frac{R}{d_n}$$

Une combinaison linéaire de solutions à variables séparées permet de prendre en compte d'un coup toutes les valeurs possibles de n :

$$\sum_{n=1}^{\infty} T_n(\theta, t) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right) = \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(n\theta) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right)$$

C'est bien également une solution de l'équation différentielle (celle-ci étant linéaire). Enfin, il est à noter que la solution $T(\theta, t) = C$ avec C constante est aussi solution. La solution générale est donc :

$$T(\theta, t) = C + \sum_{n=1}^{\infty} B_n \cos(n\theta) \exp\left(-\frac{t}{\tau_n}\right)$$

ce qui correspond bien aux conditions initiales si $C = T_m$. Par identification, on en déduit que :

$$d_n = \frac{R}{n}; B_n = b_n \text{ et } \tau_n = \frac{\mu c d_n^2}{\lambda} = \frac{\mu c R^2}{\lambda n^2}$$

23 L'observation de M. Fourier se traduit mathématiquement par le fait que tous les termes $n \geq 2$ deviennent rapidement négligeables devant celui associé à $n = 1$. C'est logique parce que tous les termes s'atténuent avec un temps caractéristique :

$$\tau_n = \frac{\mu c R^2}{\lambda n^2}$$

qui est toujours plus petit quand n augmente. Donc le terme en $n = 2$ s'amortit quatre fois plus vite que celui en $n = 1$, le terme en $n = 3$ s'amortit neuf fois plus vite que celui en $n = 1$. Cette dépendance penche dans le sens où le terme en $\cos(\theta)$, associé à $n = 1$, devienne rapidement dominant dans la somme devant ceux associés à $n > 1$.

Problème 2. Décantation dans le traitement des eaux. Extrait ccp psi 2022.

Q14. Système une particule polluante.

Bilan des forces : $\vec{P} = \rho_0 \frac{4}{3} \pi r^3 g \vec{e}_z; \vec{F}_a = -\rho_e \frac{4}{3} \pi r^3 \vec{e}_z; \vec{F} = -6\pi\eta r \frac{dz}{dt} \vec{e}_z$

PFD : $\rho_0 \frac{4}{3} \pi r^3 \frac{dv}{dt} \vec{e}_z = \rho_0 \frac{4}{3} \pi r^3 \vec{e}_z - \rho_e \frac{4}{3} \pi r^3 \vec{e}_z - 6\pi\eta r v \vec{e}_z$

$$\frac{dv}{dt} + \frac{1}{\tau_c} v = g \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_0}\right) \text{ avec } \tau_c = \frac{2r^2 \rho_0}{9\eta}$$

A la vitesse limite $\frac{dv}{dt} = 0$ soit $v_1 = g\tau_c \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_0}\right) = \frac{2gr^2 \rho_0}{9\eta} \left(1 - \frac{\rho_e}{\rho_0}\right)$.

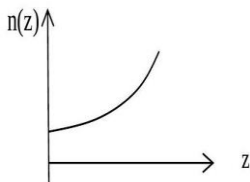
On a $\rho_0 > \rho_e, v_1 > 0$

Q15. \vec{j} en particules. $m^{-2} \cdot s^{-1}$ ou $m^{-2} \cdot s^{-1} \vec{j} = n(z)v_1 \vec{e}_z$.

Q16. $\vec{j}_D = -D \overrightarrow{\text{grad}}(n)$. \vec{j}_D en $m^{-2}s^{-1}$ n en m^{-3} D en $m^2 \cdot s^{-1}$

L'inhomogénéité de concentration est à l'origine du phénomène de diffusion. j_D est dirigé vers le haut donc ascendant.

Q17. En régime permanent $\vec{j} + \vec{j}_D = \vec{0}$ Soit $nv_1 - D \frac{dn}{dz} = 0 \Rightarrow \frac{dn}{n} = \frac{v_1}{D} dz \Rightarrow n(z) = n_0 \exp\left(\frac{v_1}{D} z\right)$



Q18. $N_0 = \frac{1}{d_b} \int_0^{d_b} n(z) dz = \frac{n_0}{d_b} \int_0^{d_b} e^{\frac{v_1 z}{D}} dz = \frac{n_0 D}{d_b v_1} \left(e^{\frac{v_1 d_b}{D}} - 1\right)$ soit $n_0 = \frac{N_0 d_b v_1}{D \left(e^{\frac{v_1 d_b}{D}} - 1\right)}$.

Q19. $\tau_s = \frac{d_b}{v_1}$ et $\tau_D = \frac{d_b^2}{D}$.

Q20. Clarification de l'eau si $N_0 \gg n_0$. On a $\frac{\tau_D}{\tau_s} = \frac{d_b v_1}{D}$ soit $n_0 = N_0 \left(\frac{\tau_D}{\tau_s} - 1\right)$

Clarification de l'eau si $\left(\frac{\tau_D}{\tau_s} - 1\right) \ll 1$, soit $\frac{\tau_D}{\tau_s} \gg 1$ ou $\tau_s \ll \tau_D$.

Q21. Temps de traversée du bassin : $\tau_T = \frac{L_b}{u}$.

Pour une clarification dynamique, il faut que les particules touchent le fond du bassin avoir de l'avoir traversé. Soit $\tau_s < \tau_T$.

Problème n°3. Piège de Penning.

1a) ω_0 est une pulsation en s^{-1} .

A partir de la force de Lorentz, on a que b est en $N.C^{-1}.m^{-1}$ soit $kg.C^{-1}s^{-2}$.
 e est en C , m en kg .

Donc $\frac{eb}{m}$ est en s^{-2} . D'un point de vue dimensionnel, on a : $\omega_0 = \sqrt{\frac{eb}{m}}$

1b) $x(t)=y(t)=z(t)=0$ est bien une solution du problème. Donc l'électron peut a priori rester immobile en O . On vient d'obtenir une position d'équilibre, unique d'ailleurs.

Cependant, au voisinage de O , si le mouvement est stable sur l'axe Oz , il ne l'est pas sur les axes Ox et Oy car on aura une solution $\exp(+\frac{\omega_0}{\sqrt{2}}t)$ divergente.

O est une position d'équilibre instable.

2a) ω_m est une pulsation en s^{-1} .

A partir de la force de Lorentz, on a B en $N.s.m^{-1}.C^{-1}$ soit aussi $kg.s^{-1}.C^{-1}$

Donc $\omega_m = \frac{eB}{m}$ est en s^{-1} .

2b) La force magnétique est perpendiculaire au champ magnétique qui est selon Oz , donc sa composante sur l'axe Oz est nulle.

2c) Il suffit tout simplement de faire la première équation $+j$ fois la seconde et de reconnaître les différents éléments. On obtient :

$$\ddot{p} - j\omega_m \dot{p} - \frac{\omega_0^2}{2} p = 0$$

Equation différentielle linéaire d'ordre 2 en p à coefficients constants. On peut prendre la fonction nulle pour solution particulière et a solution de l'équation sans second membre (donc l'équation) est un espace vectoriel de dimension 2. Il faut donc que nous trouvions 2 solutions. la méthode proposée va nous en donner 2.

On intuite la forme proposée en supposant p_0 non nul. On simplifie et on obtient un polynôme de degré 2 en ω :

$$\omega^2 - \omega_m \omega + \frac{\omega_0^2}{2} = 0$$

Le discriminant est positif donc on a deux racines réelles ω_1 et ω_2 . La somme des deux solutions est $\omega_1 + \omega_2 = \omega_m > 0$ et le produit est $\omega_1 \cdot \omega_2 = \frac{\omega_0^2}{2} > 0$ donc les deux racines réelles sont positives,

On a trouvé un système libre de deux solutions. Or l'espace des solutions est un espace vectoriel de dimension 2 donc le système libre est une base des solutions et une solution quelconque est une combinaison linéaire des deux solutions trouvées :

$$p(t) = A \cdot \exp(j\omega_1 t) + B \cdot \exp(j\omega_2 t) \quad \text{avec } (A, B) \in \mathbb{C}^2$$

Puis finalement :

$$x = \operatorname{Re}(p(t)) \quad \text{et} \quad y = \operatorname{Im}(p(t))$$

2d) Les fonctions $x(t), y(t)$ et $z(t)$ sont des combinaisons de sinusoides donc la particule reste au voisinage du point O .

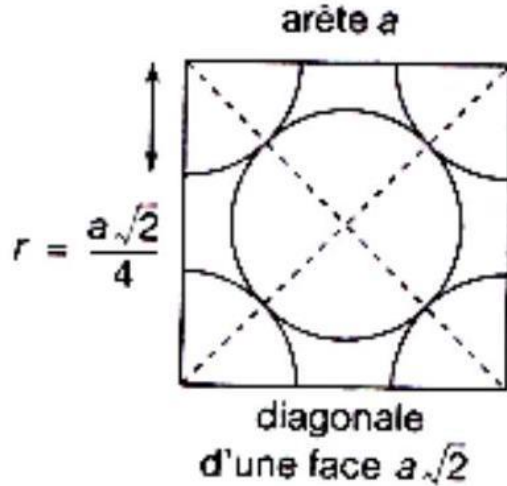
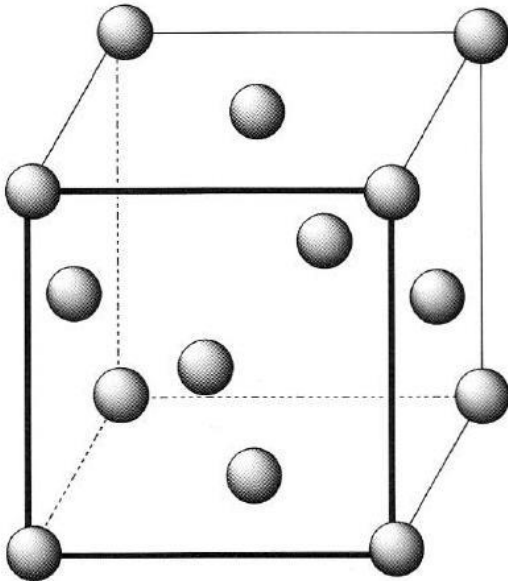
2e) Du fait du rayonnement émis par l'électron, celui-ci va perdre de l'énergie et va peu à peu se stabiliser au voisinage de O . On a donc fabriqué un piège à particules chargées. On fabrique actuellement des pièges pour les atomes et les molécules mais beaucoup plus sophistiqués (cf Prix Nobel de Physique pour Cohen-Tannoudji)

Problème 4. Extrait ccp mp 2022.

IX.B - Le nickel

19 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 :

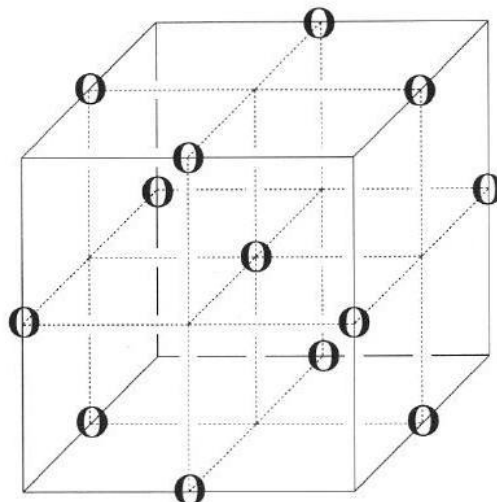
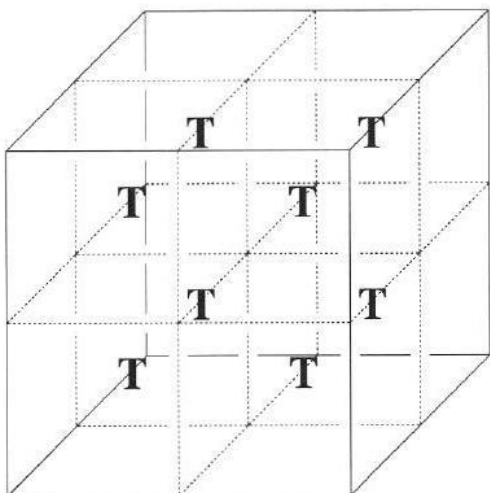
$$\rho = \frac{NM(Ni)}{N_A a^3}, \text{ soit } a = \sqrt[3]{\frac{NM(Ni)}{N_A \rho}}$$

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

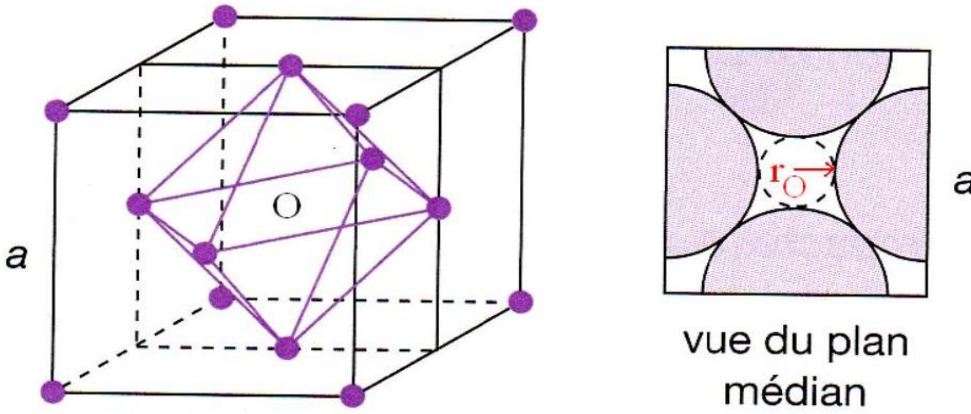
On en déduit le rayon atomique à l'aide de la condition de contact : $R(Ni) = \frac{a\sqrt{2}}{4}$

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 : $2r_0 + 2R(\text{Ni}) = a$, soit $r_0 = \frac{a}{2} - R(\text{Ni})$

AN: $r_0 = 52\text{pm}$

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) 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 $\Delta_f H^0(\text{Ni}_{(s)}) = 0$:

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

$$\alpha = \Delta_f H^0(\text{Ni}(\text{CO})_{4(l)}) + \Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ni}(\text{CO})_4) - 4\Delta_f H^0(\text{CO}(g)) = -158 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

On utilise la définition de l'entropie molaire :

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

$$\beta = -S_m^0(\text{Ni}(\text{CO})_{4(l)}) - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0(\text{Ni}(\text{CO})_4)}{T_{\text{vap}}} + S_m^0(\text{Ni}_{(s)}) + 4S_m^0(\text{CO}_{(g)}) = 407 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$$

La température d'inversion est atteinte pour : $\Delta_r G^0(T_i) = 0 = \alpha + \beta T_i$, soit $T_i = -\frac{\alpha}{\beta}$

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

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

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

AN: $K^0(50^\circ\text{C}) = 1,97 \cdot 10^4$ et $K^0(160^\circ\text{C}) = 6,30 \cdot 10^{-3}$

(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 :

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

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 :

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

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

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

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

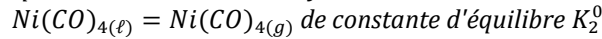
en sachant que $x_{\text{CO}} = 1 - x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$. On obtient en notant $x = x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$:

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

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

$$K^0 = \frac{1}{\varepsilon^4} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3, \text{ soit } \varepsilon = \sqrt[4]{\frac{1}{K^0} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3} \approx 0,084 \ll 1 \text{ hyp OK donc } x = 0,92$$

(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 :

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

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

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

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 $x = 0,66$: $Q_{r,eq} = 6,2 \cdot 10^{-3}$. 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.