

PSI2. devoir en classe n°3. 4h . Samedi 30 novembre 2024.
Calculatrices autorisées. Téléphones portables interdits.
Rangement final dans l'ordre de l'énoncé.
Numérotez vos feuilles de 1/n à n/n.

Les problèmes font partie du problème.

Problème n°1. Fourier dans tous ses états. Extrait Mines-Ponts psi.

Ce problème traite de quelques applications de l'analyse de Fourier à la physique. Il comporte 3 parties largement indépendantes . La première partie est consacrée à l'étude de l'échantillonnage d'un signal électronique. La seconde partie a été enlevée. La troisième partie présente l'expérience originelle de Joseph Fourier de l'étude des phénomènes de diffusion thermique le long d'un anneau de fer torique. C'est notamment cette expérience qui lui a permis d'introduire pour la première fois la décomposition d'une fonction périodique en séries dites «de Fourier».

Dans tout le problème, exprimer signifie donner l'expression littérale et calculer signifie donner la valeur numérique avec, au plus, deux chiffres significatifs.

Les vecteurs unitaires seront notés avec un chapeau \hat{e} , ainsi, dans l'espace cartésien $(0, \hat{e}_x, \hat{e}_y, \hat{e}_z)$ un vecteur quelconque \vec{a} s'écrira $\vec{a} = a_x \hat{e}_x + a_y \hat{e}_y + a_z \hat{e}_z$. On note j le nombre complexe tel que $j^2 = -1$

Données numériques

- Masse volumique de l'air : $\mu_0 = 1,0 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Capacité thermique massique du fer : $c = 4,0 \times 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Masse volumique du fer : $\mu_f = 7,9 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.
- Conductivité thermique du fer : $\lambda = 80 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.
- Coefficient conducto-convectif à l'interface fer-air : $h = 10 \text{ W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$.

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

Dans cette partie, on note $x(t) = \cos(2\pi f_0 t)$ un signal sinusoïdal de fréquence f_0 que l'on cherche à numériser. Nous étudierons plus particulièrement l'une des étapes de la numérisation, appelée l'échantillonnage, qui consiste à prélever un ensemble de valeurs prises à des instants discrets.

□ – 1. On s'intéresse tout d'abord à l'opération consistant à multiplier le signal $x(t)$ par la fonction $p(t) = \cos(2\pi f_1 t)$, de fréquence $f_1 > f_0$.

Représenter sur un même diagramme les spectres respectifs des signaux $x(t)$ et $x_e(t) = x(t) \times p(t)$.

On cherche maintenant à échantillonner le signal $x(t)$. Pour cela, on introduit la fonction périodique $w(t)$ représentée sur la figure 1 ci-dessous. On considère que $T \ll T_e$, ainsi le signal $x_e(t) = x(t) \times w(t)$ n'est différent de zéro que sur des intervalles de temps très courts assimilables à des instants discrets $t_k = kT_e$ pour $k \in \mathbb{Z}$. Pour chacun de ces instants, on a $x_e(t_k) = x(t_k)$. On dit que $x_e(t)$ constitue un échantillonnage du signal $x(t)$ et on appelle fréquence d'échantillonnage la grandeur $f_e = \frac{1}{T_e}$.

□ – 2. Représenter le signal $x_e(t)$ pour $f_e = 4f_0$, $f_e = 2f_0$ et $f_e = \frac{4}{3}f_0$. Montrer qualitativement que, dans l'un des cas, le signal échantillonné n'est pas représentatif du signal analogique de départ.

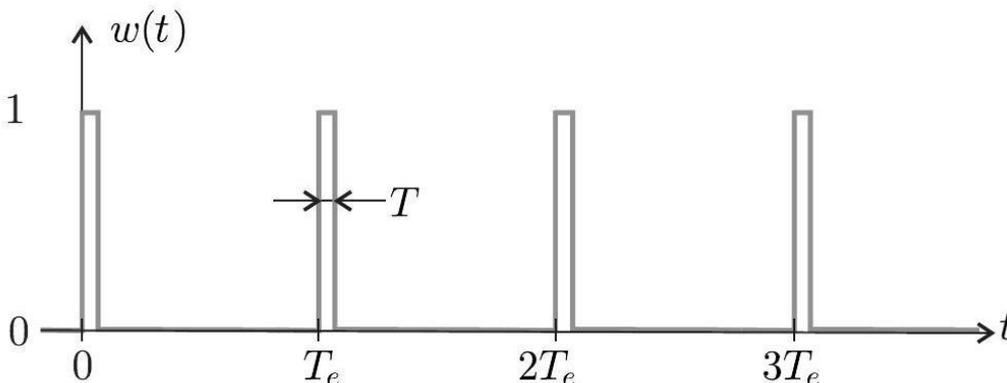


Figure 1 - Signal d'échantillonnage.

Wie Gott in Frankreich.

□ -3. Du fait de sa périodicité, le signal $w(t)$ est décomposable en série de Fourier, de la forme

$$w(t) = a_0 + \sum_{k=1}^{+\infty} a_k \cos(2\pi k f_e t).$$

Représenter, par analogie avec la question 1, le spectre du signal $x_e(t) = x(t) \times w(t)$ pour $f_e = 4f_0$ puis $f_e = \frac{4}{3}f_0$ (on se limitera aux valeurs de k telles que $0 \leq k \leq 2$). Montrer que, dans l'un des cas, les motifs fréquentiels se chevauchent (on parle de repliement de spectre). En considérant seulement la fenêtre fréquentielle $[0, f_e]$, indiquer autour de quelle fréquence a lieu le repliement.

□ - 4. En s'inspirant des questions 2 et 3, proposer une relation entre f_e et f_0 permettant d'assurer un bon échantillonnage du signal $x(t)$. Cette relation est appelée «critère de Shannon-Nyquist» .

□-5. On considère dorénavant un signal temporel $X(t)$ dont le spectre en fréquence $X(f)$, représenté sur la figure 2, fait apparaître une fréquence maximale f_{max} . Que devient le critère de Shannon-Nyquist dans cette situation? Représenter le spectre du signal échantillonné selon que ce critère soit ou non vérifié. Pour un signal sonore audible, proposer des valeurs raisonnables de f_{max} et f_e .

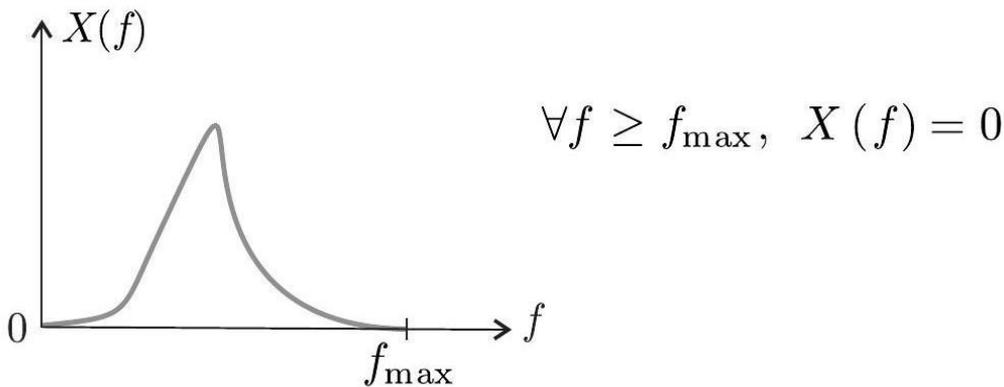


Figure 2 - Le spectre du signal X est borné en fréquence.

□ - 6. Sur l'exemple de la question précédente montrer que, lorsque le critère de ShannonNyquist est vérifié, un filtrage approprié permet de retrouver le signal analogique de départ. On donnera les caractéristiques du filtre à utiliser.

□ -7. La durée d'enregistrement d'un CD audio est de $\Delta t = 75$ min. L'échantillonnage se fait à une fréquence $f_e = 44,1$ kHz et avec résolution de 16 bits. De plus, l'enregistrement est fait sur deux voies séparées en stéréo. Déterminer la taille minimale du fichier musical. On donnera le résultat en mégaoctets (Mo), un octet correspondant à 8 bits.

II. Partie supprimée.

III. Analyse de Fourier et diffusion thermique

On considère un matériau homogène assimilable à une répartition unidimensionnelle de matière selon un axe (Ox). On rappelle l'équation de la diffusion thermique unidimensionnelle sans perte et sans terme source, donnant la température $T(x, t)$ à l'abscisse x et au temps t dans le matériau:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}.$$

□ - 15. Déterminer l'expression de la constante D en fonction de la masse volumique μ , du coefficient de conductivité thermique λ et de la capacité thermique massique c du matériau considéré. On pourra raisonner par analyse dimensionnelle. En déduire l'expression du temps caractéristique de diffusion τ sur une longueur L .

Faire l'application numérique pour une diffusion dans le fer sur une longueur $L = 50$ cm.

Joseph Fourier a étudié la diffusion thermique le long d'un anneau de fer torique, de rayon moyen $R = 16$ cm et de section carrée de côté $a \ll R$. L'anneau est chauffé en un point pris comme origine des angles $\theta = 0$ dans une base cylindrique puis on suit l'évolution de la température à différents instants et pour différentes valeurs de l'angle θ .

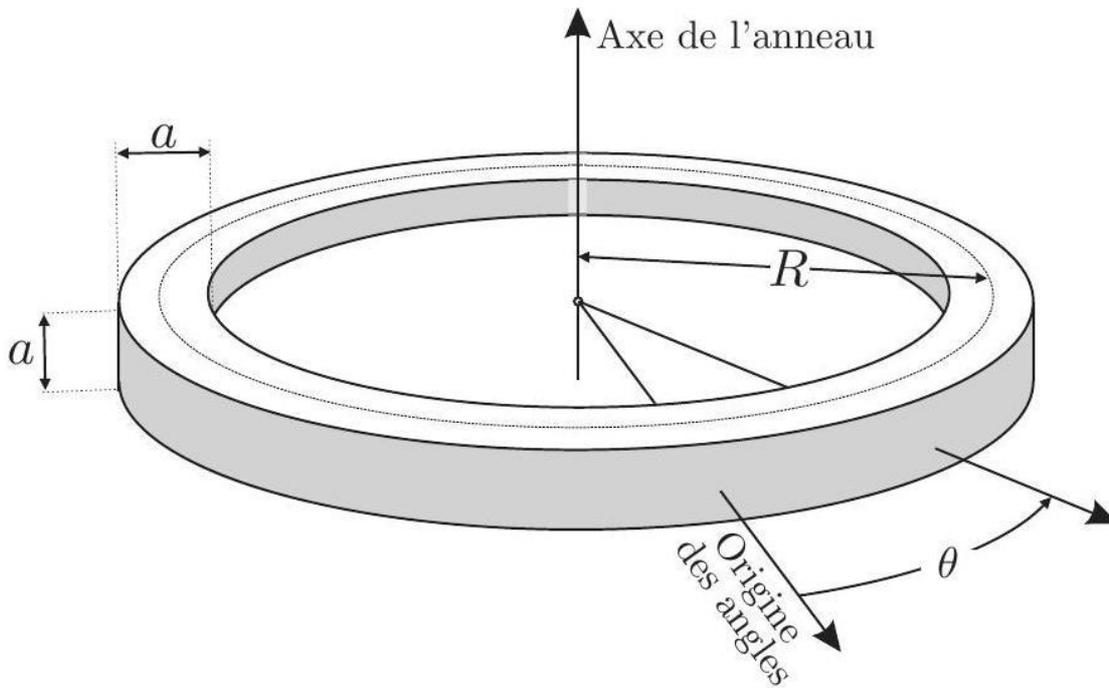


Figure 3 - Géométrie du problème étudié par Fourier : le tore à section carrée.

On notera $T(\theta, t)$ la température de l'anneau, supposée uniforme sur une section droite.

On choisira $\theta \in]-\pi; \pi]$ et on admettra que, par symétrie, $T(-\theta, t) = T(\theta, t)$.

Le flux thermique conducto-convectif $\delta\Phi$ sortant à travers une surface dS de l'anneau de fer vers l'air environnant (de température T_e constante) est modélisé par la loi de Newton

$$\delta\Phi = h(T(\theta, t) - T_e)dS,$$

dans laquelle le coefficient d'échange thermique h est supposé constant. On rappelle l'expression du gradient en coordonnées cylindriques :

$$\overrightarrow{\text{grad}}T = \frac{\partial T}{\partial r} \hat{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial T}{\partial \theta} \hat{e}_\theta + \frac{\partial T}{\partial z} \hat{e}_z.$$

□ - **16.** Rappeler la loi de Fourier pour la diffusion thermique. En déduire l'expression du vecteur densité de courant thermique \vec{j}_{th} puis dessiner l'allure des lignes de champ le long de l'anneau, en précisant leur orientation.

Pour établir l'équation décrivant l'évolution de la fonction $T(\theta, t)$ dans l'anneau, on considère le volume élémentaire dV compris entre deux sections de surface a^2 de l'anneau, repérées par les angles θ et $\theta + d\theta$. Comme $a \ll R$, on a $dV \approx Ra^2 d\theta$ et la surface élémentaire dS_{lat} de son contact avec l'air est $dS_{lat} \approx 4aR d\theta$

□ - **17.** En déduire que $T(\theta, t)$ vérifie l'équation : $\frac{\lambda}{R^2} \frac{\partial^2 T}{\partial \theta^2} - \frac{4h}{a} (T - T_e) = \mu c \frac{\partial T}{\partial t}$.

□ - **18.** Donner, en régime stationnaire, et en fonction de T_e, R, θ et de $\delta = \sqrt{\frac{a\lambda}{4h}}$ la forme de la solution $T(\theta)$. On introduira deux constantes d'intégration A et B sans chercher à les déterminer pour l'instant. Préciser, en le justifiant, la dimension de la grandeur δ .

□ - **19.** On donne sur la figure 4 l'allure de la représentation graphique associée aux solutions $T(\theta)$ et $j_{th}(\theta)$ (pour r fixé). On note $T_1 = T(\theta = 0)$ la valeur, imposée par le chauffage, en $\theta = 0$. Commenter ces deux graphes puis les exploiter judicieusement pour déterminer, sur l'intervalle $[0, +\pi]$, les constantes A et B introduites précédemment, en fonction de T_1, T_e, R et δ . En déduire la solution $T(\theta)$ sur l'intervalle $[0, +\pi]$.

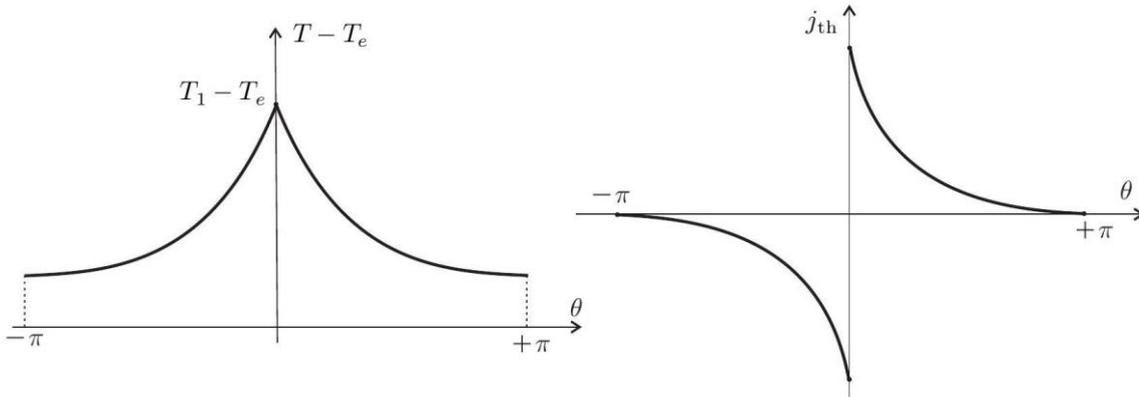


Figure 4 - Graphe des solutions : Différence de température à gauche, flux thermique surfacique à droite.

□ - 20. Sur les relevés expérimentaux de Joseph Fourier du 31 juillet 1806, on lit que deux heures après le début du chauffage, les valeurs de températures des différentes sections de l'anneau sont stationnaires. Montrer que cet ordre de grandeur était prévisible à condition de supposer le phénomène de diffusion prépondérant en régime transitoire.

C'est en étudiant la diffusion thermique dans le dispositif expérimental décrit précédemment que Joseph Fourier découvrit les séries trigonométriques, dites «séries de Fourier ». L'anneau est chauffé comme précédemment en $\theta = 0$ puis enfoui presque complètement dans du sable, excellent isolant thermique. On suppose qu'il n'y a aucune fuite thermique par la surface latérale de l'anneau une fois que celui-ci est enfoui dans le sable et que la température reste de la forme $T(\theta, t)$. On s'intéresse toujours au domaine $\theta \in] - \pi; \pi]$, avec $T(-\theta, t) = T(\theta, t)$ par symétrie.

□ - 21. Donner l'équation vérifiée par $T(\theta, t)$. On cherche les solutions à variable séparée de la forme $T_n(\theta, t) = f_n(\theta)g_n(t)$. L'interprétation de l'indice n apparaîtra dans la donnée de la condition initiale nécessaire à la résolution complète de l'équation. Déterminer les expressions générales de $f_n(\theta)$ et $g_n(t)$ puis montrer que $T_n(\theta, t)$ s'écrit sous la forme

$$T_n(\theta, t) = B_n \cos\left(\frac{R\theta}{d_n}\right) e^{-t/\tau_n}.$$

On donnera la relation entre τ_n et d_n et on précisera leurs dimensions respectives.

□ - 22. A l'instant $t = 0$, la température initiale d'une section repérée par l'angle θ est une fonction $T_0(\theta)$, symétrique, de période 2π et dont le développement en série de Fourier est de la forme

$$T_0(\theta) = T_m + \sum_{n=1}^{\infty} b_n \cos(n\theta).$$

Les coefficients b_n sont supposés connus. Que représente la constante T_m ? Justifier précisément pourquoi la solution générale $T(\theta, t)$ peut se mettre sous la forme

$$T(\theta, t) = T_m + \sum_{n=1}^{\infty} T_n(\theta, t).$$

Expliciter B_n, d_n et τ_n en fonction de b_n, n, R, μ, c et λ .

□ - 23. Joseph Fourier remarque, en mesurant la température en fonction du temps en différents points de l'anneau, que $T(\theta, t) - T_m$ devient rapidement proportionnel à $\cos(\theta)$. Commenter cette constatation.

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

La clarification par décantation est une des étapes réalisées dans le traitement des eaux des stations d'épuration. Elle consiste à éliminer les particules polluantes en suspension dans l'eau polluée.

L'eau polluée, c'est-à-dire chargée en particules non désirées, circule en continu dans le bassin de décantation (figure 4), à faible vitesse horizontale \vec{u} . Les particules ont le temps de se déposer au fond du bassin et l'eau de sortie est ainsi clarifiée.

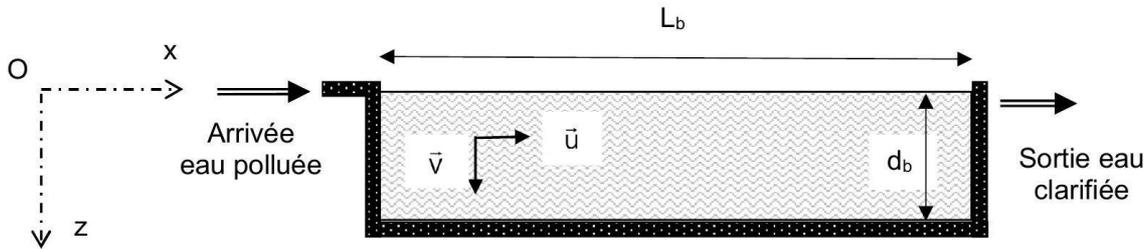


Figure 4 - Bassin de décantation

Le bassin de décantation est de longueur L_b et de profondeur d_b , sa largeur est indifférente. On note respectivement η et ρ_e la viscosité dynamique et la masse volumique de l'eau polluée. η et ρ_e sont supposées constantes.

On définit le repère $(O, \vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$ lié au bassin. L'axe Oz est vertical descendant. Le niveau d'entrée de l'eau dans le bassin correspond à la cote $z = 0$.

On suppose que les particules polluantes sont sphériques, de rayon r , et qu'elles sont soumises à la force de frottement fluide : $\vec{F} = -6\pi\eta r\vec{v}$, où \vec{v} est la vitesse des particules.

On note ρ_0 la masse volumique des particules polluantes, supposée constante. On a : $\rho_0 > \rho_e$. On considère que l'eau arrive en amont du bassin avec une densité en particules polluantes notée N_0 .

Dans un premier temps, l'eau ne circule pas horizontalement, $\vec{u} = \vec{0}$, et les particules polluantes qu'elle contient chutent verticalement.

Compte tenu des phénomènes de transport des particules polluantes dans le bassin, la densité en particules polluantes n'est pas uniforme sur la hauteur du bassin. Elle dépend de la profondeur z . Dans le bassin, on note $n(z)$ la densité en particules polluantes à l'altitude z et n_0 la valeur associée à l'altitude $z = 0$, soit $n_0 = n(z = 0)$.

Q14. À partir de l'équation différentielle du mouvement, issue de la seconde loi de Newton, établir, en fonction de ρ_0, ρ_e, r, η et de l'accélération g de la pesanteur, la vitesse limite $\vec{v}_l = v_l \vec{e}_z$ atteinte par ces particules. Quel est le signe de v_l ? Exprimer en fonction de ρ_0, r et de η , le temps caractéristique τ_c d'établissement de cette vitesse limite.

On supposera par la suite que la constante de temps τ_c est très faible devant le temps de sédimentation (i.e. le temps de chute dans le bassin) de sorte que le mouvement des particules est considéré comme uniforme à la vitesse \vec{v} .

Q15. Cette chute des particules est à l'origine d'un courant convectif vertical des particules. On note : $\vec{j} = j(z)\vec{e}_z$, le vecteur densité de courant de particules associé. Préciser l'unité de \vec{j} . Puis exprimer le vecteur \vec{j} en fonction de $n(z)$ et de \vec{v}_l .

En plus du courant précédent, on observe l'existence d'un second courant qui résulte d'un phénomène de diffusion. On note D le coefficient de diffusivité des particules dans l'eau et $\vec{j}_D = j_D(z)\vec{e}_z$ le vecteur densité de courant de particules associé à ce second courant.

Q16. Rappeler la loi de Fick et préciser les unités des grandeurs qui interviennent. Justifier qualitativement l'existence de ce courant de diffusion. Préciser s'il est ascendant ou descendant.

Q17. En régime permanent, ces deux courants se compensent. En déduire, en fonction de n_0, D et de v_l l'expression de la densité de particules $n(z)$. Représenter graphiquement la fonction $n(z)$ en fonction de z .

Q18. Par conservation du nombre de particules sur une tranche verticale du bassin, exprimer n_0 en fonction de N_0, D, d_b et de v_l .

Q19. Définir en fonction de d_b , D et de v_l , un temps caractéristique τ_s de sédimentation, ainsi qu'un temps caractéristique τ_D de diffusion des particules sur la hauteur du bassin.

Q20. Exprimer n_0 en fonction de N_0 , τ_s et de τ_D . À quelle condition portant sur τ_s et τ_D , la décantation statique permet-elle une clarification de l'eau?

Dans un second temps, l'eau polluée est mise en mouvement et s'écoule avec une vitesse horizontale constante \vec{u} . Un aspirateur situé au fond du bassin aspire maintenant les particules polluantes.

Un modèle simple considère que le mouvement des particules polluantes est la combinaison d'un mouvement horizontal de vitesse \vec{u} dû à l'entraînement de l'eau et d'un mouvement vertical de chute à la vitesse constante \vec{v}_l déterminée précédemment dans l'étude de la décantation statique. L'eau sera clarifiée si les particules polluantes introduites à l'entrée du bassin ont le temps de tomber au fond avant que l'eau d'entraînement, injectée à l'entrée du bassin en $x = 0$, ne soit parvenue à l'autre extrémité de sortie du bassin, située en $x = L_b$.

Q21. Définir en fonction de L_b et de u , un temps de traversée τ_T du bassin. À quelle condition, portant sur τ_T et τ_s , la clarification dynamique est-elle efficace ?

Problème n°3. Piège de Penning. Multiples origines (ENS, CCP...)

On étudie dans $R(Oxyz)$ de base $(\vec{e}_x, \vec{e}_y, \vec{e}_z)$, référentiel galiléen **sans pesanteur**, le mouvement d'un électron M , de masse $m=9,1 \cdot 10^{-31} \text{kg}$, de charge $q=-e=-1,6 \cdot 10^{-19} \text{C}$, soumis à des champs électromagnétiques dans le cadre de la mécanique classique,

1) Dans un premier temps, l'électron est soumis à l'action d'un champ électrique stationnaire non uniforme $\vec{E} = (-2bx \quad -2by \quad 4bz)$ avec $b=2 \cdot 10^5 \text{ SI}$.

La position (x,y,z) de l'électron suit alors les lois suivantes :

$$\ddot{x} = \frac{\omega_o^2}{2} \cdot x \quad \ddot{y} = \frac{\omega_o^2}{2} \cdot y \quad \ddot{z} = -\omega_o^2 \cdot z$$

a) Quelle est l'unité de la grandeur positive ω_o . Proposer une expression possible en fonction de e, b et m .

b) Montrer que l'électron immobile en O est une solution mathématique possible du problème. Comment appelle-t-on une telle position ?

On suppose maintenant l'électron au voisinage de O . Montrer qualitativement qu'il va s'éloigner indéfiniment de O . Comment peut-on alors qualifier la position O ?

2) Pour corriger le défaut précédent, on ajoute un champ magnétique constant $\vec{B} = B\vec{e}_z$ avec $B=0,55 \text{T}$. Les deux premières équations du mouvement deviennent alors :

$$\ddot{x} = \frac{\omega_o^2}{2} \cdot x - \omega_m \dot{y} \quad \ddot{y} = \frac{\omega_o^2}{2} \cdot y + \omega_m \dot{x}$$

a) Quelle est l'unité de la constante positive ω_m . Proposer une expression possible en fonction de e, B, m .

b) Justifier que le mouvement selon l'axe Oz n'a pas été modifié par le champ magnétique ? Quelle est d'ailleurs la nature de ce mouvement ?

Pour la suite, on supposera $\omega_o \ll \omega_m$.

c) Pour résoudre le mouvement selon xOy , on pose $p=x+iy$. Quelle est l'équation vérifiée par $p(t)$? On cherche des solutions sous la forme $p(t)=p_o \exp(j\omega t)$. Montrer qu'on obtient deux solutions réelles positives ω_1 et ω_2 ($\omega_1 < \omega_2$) pour ω . Justifier qu'on a alors toutes les solutions de $p(t)$ dont on donnera la forme générale. Après résolution, comment va-t-on obtenir $x(t)$ et $y(t)$?

d) Justifier maintenant que l'électron reste au voisinage du point O .

e) Sachant qu'une charge subissant une accélération non nulle rayonne de l'énergie, que va-t-il se passer pour l'électron précédent ?

Problème 4. Partie IX - Ressources minières de la Sibérie

Grace au territoire Sibérien, la Russie est un gros producteur mondial d'un grand nombre de métaux et autre 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. Cette exploitation massive a commencé vers 1920 avec la création de Norilsk, ville usine longtemps secrète. L'exploitation intensive de ces richesses minières se faisait essentiellement sous forme de travail forcé en goulags. L'industrialisation forcenée de ces ressources fait de cette région une des plus polluées du monde. Étudions quelques-uns de ces produits du point de vue chimique.

Données de la partie IX

Constante du gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

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

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

IX.B - Le nickel

Données de la sous-partie IX-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 $\Delta_{\text{vap}}H^0 = 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Espèces chimiques	Ni(s)	CO(g)	Ni(CO) ₄ (l)
$\Delta_f H_{298}^0 (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$		-111	-632
$S_{298}^0 (\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1})$	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 couverts 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.

Q19. 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 atomique.

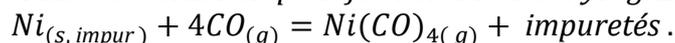
Q20. Le nickel cristallise dans la structure cubique à faces centrées.

a) Évaluer son paramètre de maille a ainsi que son rayon atomique $R(\text{Ni})$, sachant que sa masse volumique vaut $\rho = 8,9 \cdot 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

b) 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 27,8pm. 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?

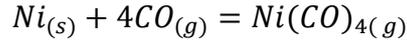
Q21. Le procédé Mond est un procédé de purification à 99,9% du métal qui utilise la facilité unique du nickel à former du tétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Le nickel, obtenu par réduction du minerai, est un produit solide impur contenant du cobalt, du fer et du cuivre.

Le résidu métallique est traité au monoxyde de carbone CO à une température d'environ 50 à 60 °C car seul le nickel réagit au CO dans ces conditions pour former un carbonyle gazeux :



Le mélange gazeux de monoxyde de carbone et de tétracarbonyle de nickel est alors chauffé à une température d'environ 220 à 250 °C pour décomposer le $Ni(CO)_4$, qui donne du nickel métallique : $Ni(CO)_{4(g)} \rightarrow Ni_{(s)} + 4CO_{(g)}$, le nickel étant, cette fois, pur.

a) Établir l'expression de l'enthalpie libre $\Delta_r G^0(T) = \alpha + \beta T$ associée à la réaction :



au-dessus de 316 K, où α et β sont des constantes numériques à déterminer.

Pour quelle température T_i , obtient-on $\Delta_r G^0 = 0$? Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 50°C et à 160°C.

b) Commenter les signes de α et β . Quel est l'effet d'une augmentation isobare de température ? Quel est l'effet d'une augmentation isotherme de pression ?

c) La carbonylation industrielle est réalisée dans des fours à tambours rotatifs, à la température $T_1 = 316$ K et à la pression standard $P^0 = 1$ bar. Pourquoi le four doit-il donc être vigoureusement refroidi à l'eau pour rester à 50°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.

Mais la pénétration du monoxyde de carbone dans l'alliage de nickel au cours de la carbonylation est très lente à 50°C. Pour augmenter la vitesse de réaction, on travaille à une plus haute température égale à $T_2 = 433$ K = 160°C et à une plus forte pression $P = 20$ bars.

d) Quel sera l'état physique du tétracarbonyle de nickel ? On rappelle que l'équilibre de phase obéit à la loi de Van't'Hoff.

e) Comment vérifier que la fraction molaire de tétracarbonyle vaut environ 0,66 à l'équilibre ? Commenter.