

**MP 08/09 – Corrigé du D.S. de PHYSIQUE-CHIMIE n°3****PHYSIQUE****I- Freinage du type « frottement fluide »**

**A.1.a)**  $\vec{O_1A_1} = L\vec{u}_r$ , d'où en dérivant par rapport à  $t$  :  $\vec{v}(A_1) = \frac{d\vec{O_1A_1}}{dt} = L\dot{\theta}\vec{u}_\theta$  ; de même  $\vec{v}(A_2) = L\dot{\theta}\vec{u}_\theta$ .

$A_1$  et  $A_2$  ont la même vitesse. Soit  $B_1$  et  $B_2$  sont les deux autres coins de la plaque ( $\vec{A_1B_1} = \vec{A_2B_2} = d\vec{u}_x$ ), on a :  $\vec{O_1B_1} = L\vec{u}_r + d\vec{u}_x$  d'où  $\vec{v}(B_1) = L\dot{\theta}\vec{u}_\theta$  et de même  $\vec{v}(B_2) = L\dot{\theta}\vec{u}_\theta$ . En fait tous les points de la plaque ont la même vitesse : elle est en mouvement de translation et  $\vec{\Omega} = \vec{0}$ .

**A.1.b)** Soit  $G$  le centre d'inertie de la plaque, sa quantité de mouvement est :

$$\vec{P} = m\vec{v}(G) = m\vec{v}(A_1) = mL\dot{\theta}\vec{u}_\theta$$

**A.2)** Les actions mécaniques extérieures agissant sur la plaque sont :

- la tension  $\vec{T}_1 = -T_1\vec{u}_r$  du fil attaché au point  $A_1$ ,
- la tension  $\vec{T}_2 = -T_2\vec{u}_r$  du fil attaché au point  $A_2$ ,
- le poids  $m\vec{g} = mg(\cos\theta\vec{u}_r - \sin\theta\vec{u}_\theta)$ .

Le théorème de la résultante cinétique (TRC) appliqué à la plaque s'écrit :  $m\vec{a}(G) = \vec{T}_1 + \vec{T}_2 + m\vec{g}$ .

Or :  $\vec{a}(G) = \frac{d}{dt}(L\dot{\theta}\vec{u}_\theta) = L\ddot{\theta}\vec{u}_\theta - L\dot{\theta}^2\vec{u}_r$  ; la projection sur  $\vec{u}_\theta$  du TRC donne :  $mL\ddot{\theta} = -mg\sin\theta$  soit

$$\ddot{\theta} + \frac{g}{L}\sin\theta = 0.$$

Pour des petites oscillations  $\theta \ll 1 \text{ rad}$ ,  $\sin\theta \approx \theta$  et l'équation s'écrit :  $\ddot{\theta} + \frac{g}{L}\theta = 0$  qui est bien de la

forme voulue avec  $\omega_0 = \sqrt{\frac{g}{L}}$ .

**A.3.a)**  $y = (L\vec{u}_r) \cdot \vec{u}_y = L\sin\theta \approx L\theta$  pour les petites oscillations ;  $y$  vérifie la même équation que  $\theta$  (car cette équation est linéaire) :  $\ddot{y} + \frac{g}{L}y = 0$ .

La solution de cette équation différentielle est de la forme :  $y(t) = A\cos(\omega_0 t) + B\sin(\omega_0 t)$ . Les courbes données sont en accord avec ce résultat car :

- elles ont une allure d'oscillations sinusoïdales,
- on observe bien l'isochronisme des oscillations (la période est la même pour les trois courbes et peut être évaluée à  $T_0 \approx 1,0 \text{ s}$ )

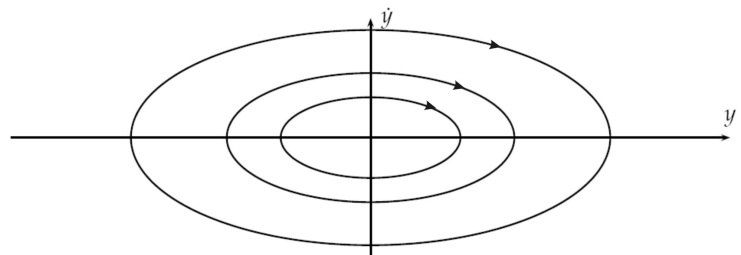
**A.3.b)** Pour déterminer la vitesse maximale on peut tracer la tangente au point d'élongation nulle et mesurer sa pente. On trouve ainsi, dans l'ordre décroissant des amplitudes ( $y_{\max} = 4; 2,4; 1,5 \text{ cm}$ ):

$$\dot{y}_{\max} = 25; 15; 9,4 \text{ cm.s}^{-1}.$$

L'équation paramétrique de la courbe dans

le plan de phase  $(y, \dot{y})$  est :  $\begin{cases} y = y_{\max} \cos(\omega_0 t + \varphi) \\ \dot{y} = -\omega_0 y_{\max} \sin(\omega_0 t + \varphi) = -\dot{y}_{\max} \sin(\omega_0 t + \varphi) \end{cases}$ . Il s'agit d'une ellipse décrite

dans le sens horaire. Les 3 ellipses sont homothétiques.



$$\text{A.3.c) } T_0 = \frac{2\pi}{\omega_0} = 2\pi \sqrt{\frac{L}{g}} \text{ donc } L = \frac{gT_0^2}{4\pi^2} \approx 25 \text{ cm.}$$

**B.1)** Le TRC) appliqué à la plaque s'écrit maintenant :

$$m\vec{a}(G) = \vec{T}_1 + \vec{T}_2 + m\vec{g} + \vec{F},$$

avec  $\vec{F} = -\alpha \dot{y} \vec{u}_y = -\alpha \dot{y} (\cos \theta \vec{u}_\theta - \sin \theta \vec{u}_r) \approx -\alpha L \dot{\theta} \vec{u}_\theta$  (au 1<sup>er</sup> ordre pour les petites oscillations).

En projection sur  $\vec{u}_\theta$  il vient (pour les petites oscillations) :  $mL\ddot{\theta} = -mg\theta - \alpha L \dot{\theta}$  soit  $\ddot{y} + \frac{\alpha}{m} \dot{y} + \frac{g}{L} y = 0$ .

C'est bien l'équation demandée avec  $2\lambda = \frac{\alpha}{m}$ .

$$\text{B.2.a) } \delta = 0,584, \quad \delta' = 1,153 \approx 2\delta.$$

Réolvons l'équation différentielle :  $\ddot{y} + 2\lambda \dot{y} + \omega_0^2 y = 0$ . L'équation caractéristique associée est  $r^2 + 2\lambda r + \omega_0^2 = 0$  ; son discriminant  $\Delta' = \lambda^2 - \omega_0^2$  est négatif d'après l'allure de la courbe (oscillations pseudo-périodiques amorties) donc les racines sont :  $-\lambda \pm i\sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2}$  (avec  $i^2 = -1$ ) ; la forme générale de la solution est :  $y(t) = A \exp(-\lambda t) \cos(\omega t + \varphi)$  avec  $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2}$ .

$\dot{y} = A \exp(-\lambda t) [-\lambda \cos(\omega t + \varphi) - \omega \sin(\omega t + \varphi)]$  est aussi de la forme  $\dot{y} = A' \exp(-\lambda t) \cos(\omega t + \varphi')$  ( $\dot{y}$  vérifie d'ailleurs la même équation que  $y$ ) ; la vitesse s'annule toutes les  $T = \frac{\pi}{\omega}$  secondes, ainsi :

$$t_2 = t_1 + \frac{2\pi}{\omega} \text{ et } t_3 = t_1 + \frac{4\pi}{\omega}. \text{ On en tire :}$$

$$\frac{y_2}{y_1} = \frac{A \exp\left(-\lambda\left(t_1 + \frac{2\pi}{\omega}\right)\right) \cos(\omega t_1 + 2\pi + \varphi)}{A \exp(-\lambda t_1) \cos(\omega t_1 + \varphi)} = \exp\left(-\frac{2\pi\lambda}{\omega}\right) \text{ et } \frac{y_3}{y_1} = \exp\left(-\frac{4\pi\lambda}{\omega}\right).$$

Ainsi :  $\delta = \frac{2\pi\lambda}{\omega}$  et  $\delta' = \frac{4\pi\lambda}{\omega}$ . La valeur de  $\delta$  permet donc de retrouver celle de  $\lambda$  puisque :

$$\delta = \frac{2\pi\lambda}{\sqrt{\omega_0^2 - \lambda^2}} \Rightarrow \lambda = \frac{\delta\omega_0}{\sqrt{4\pi^2 + \delta^2}} = \frac{\delta}{T_0 \sqrt{1 + \delta^2/4\pi^2}}.$$

Numériquement :  $\lambda \approx 0,58 \text{ s}^{-1}$ .

$$\text{B.2.c) } \alpha = 2\lambda m = 2\lambda(\mu d^2 h) \approx 0,28 \text{ kg}\cdot\text{s}^{-1}.$$

## II- Freinage par frottement solide

1)  $G$  est fixe et  $\vec{u}_z$  est une direction fixe attachée au cylindre donc est une direction fixe attachée au cylindre donc le cylindre a un mouvement de rotation autour de l'axe fixe  $Gz$ .

2.a) Dans le cas du glissement :

- les normes des composantes tangentielle et normale de l'action de contact vérifient :

$$\|\vec{R}_T\| = f \|\vec{R}_N\|,$$

- la composante tangentielle  $\vec{R}_T$  de l'action subie par un solide est anticolinéaire à la vitesse de glissement de ce solide par rapport à l'autre.

2.b) En  $K$  :  $R_{Kx} > 0$  car l'action normale du plan sur le cylindre est dirigée vers le cylindre ; d'autre part la vitesse de glissement du cylindre par rapport au plan est :  $\vec{v}_{gK} = -a\omega \vec{u}_y$  donc  $R_{Ky} > 0$ .

En  $L$  :  $R_{Ly} > 0$  car l'action normale du plan sur le cylindre est dirigée vers le cylindre ; d'autre part la vitesse de glissement du cylindre par rapport au plan est :  $\vec{v}_{gL} = +a\omega\vec{u}_x$  donc  $R_{Lx} < 0$ .

Ceci est **représenté** sur le schéma ci-contre.

2.c) La loi de Coulomb nous donne alors :  $R_{Ky} = +fR_{Kx}$  et  $R_{Lx} = -fR_{Ly}$ .

3.a) Les actions mécaniques agissant sur le cylindre sont :

- son poids  $m\vec{g}$  appliqué en  $G$ ,
- les deux actions de contact  $\vec{R}_K$  et  $\vec{R}_L$  respectivement appliquées en  $K$  et  $L$ .

Le TRC s'écrit :  $\vec{0} = m\vec{g} + \vec{R}_K + \vec{R}_L$ , puisque  $G$  est immobile.

3.b) En projetant cette relation sur  $Ox$  et  $Oy$ , et en utilisant les relations de

$$2.c) \text{ on trouve : } \begin{cases} R_{Kx} - fR_{Ly} = 0 \\ fR_{Kx} + R_{Ly} - mg = 0 \end{cases}$$

3.c) On résout facilement le système précédent :  $R_{Kx} = \frac{f}{1+f^2}mg$  et  $R_{Ly} = \frac{1}{1+f^2}mg$  ; il vient ensuite :

$$R_{Ky} = \frac{f^2}{1+f^2}mg \text{ et } R_{Lx} = -\frac{f}{1+f^2}mg . A.N. : R_{Kx} = -R_{Lx} = 4,78 \text{ N}, R_{Ky} = 3,83 \text{ N}, R_{Ly} = 5,98 \text{ N}.$$

4) Théorème du moment cinétique (TMC) appliqué au cylindre en  $G$  :  $\frac{d\vec{L}_G}{dt} = \vec{GK} \wedge \vec{R}_K + \vec{GL} \wedge \vec{R}_L$ .

Le cylindre ayant un mouvement de rotation autour de l'axe fixe  $Gz$ , axe de symétrie du cylindre,

$$\vec{L}_G = J_{Gz}\vec{\omega}_z = \frac{1}{2}ma^2\vec{\omega}_z . \text{ Il vient en projetant sur } \vec{u}_z : \frac{1}{2}ma^2\frac{d\omega}{dt} = aR_{Lx} - aR_{Ky}.$$

Avec les expressions précédentes des forces, cette équation devient :  $\frac{d\omega}{dt} = -\frac{2(f+f^2)}{1+f^2}\frac{g}{a}$ . Elle s'intègre,

$$\text{avec la condition initiale } \omega(0) = \omega_0, \text{ en : } \omega(t) = \omega_0 - \frac{2(f+f^2)}{1+f^2}\frac{g}{a}t.$$

Cette formule reste valable jusqu'à ce la vitesse s'annule, ce qui arrive à l'instant :

$$t_1 = \frac{1+f^2}{2(f+f^2)}\frac{a\omega_0}{g} = 0,18 \text{ s} . \text{ Le cylindre s'arrête presque instantanément.}$$

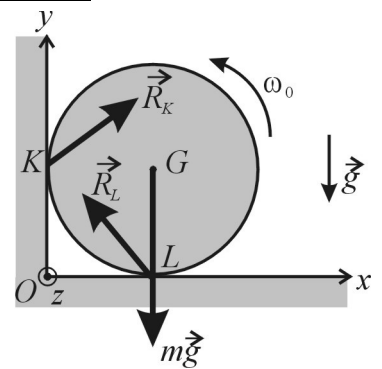
*Remarque : pour  $t > t_1$  le cylindre est immobile.*

5) Calculons les puissances des actions de contact :

- $\mathcal{P}(\vec{R}_K) = \vec{R}_K \cdot \vec{v}(K \in \text{cylindre}) = -R_{Ky}a\omega = -\frac{f^2}{1+f^2}mga\omega,$
- $\mathcal{P}(\vec{R}_L) = \vec{R}_L \cdot \vec{v}(L \in \text{cylindre}) = R_{Lx}a\omega = -\frac{f}{1+f^2}mga\omega.$

Le travail de ces actions de contact entre l'instant 0 et l'instant  $t_1$  est :

$$\begin{aligned} W(\text{contact}) &= \int_{t=0}^{t_1} (\mathcal{P}(\vec{R}_K) + \mathcal{P}(\vec{R}_L)) dt \\ &= \int_{t=0}^{t_1} -\frac{f+f^2}{1+f^2}mga\omega dt = \int_{t=0}^{t_1} -\frac{f+f^2}{1+f^2}mga\omega_0 \left(1 - \frac{t}{t_1}\right) dt = -\frac{f+f^2}{1+f^2}mga\omega_0 \frac{t_1}{2} \\ &= -\frac{1}{2}\frac{f+f^2}{1+f^2}mga\omega_0 \left(\frac{1+f^2}{2(f+f^2)}\frac{a\omega_0}{g}\right) = -\frac{1}{4}ma^2\omega_0^2 \end{aligned}$$



L'énergie cinétique du cylindre à l'instant initial est  $E_{c,initial} = \frac{1}{2} J_{Gz} \omega_0^2 = \frac{1}{4} m a^2 \omega_0^2$ , son énergie cinétique à l'instant  $t_1$  est nulle. Le travail des actions de contact est donc égal à la variation d'énergie cinétique du cylindre ce qui est conforme au théorème de l'énergie cinétique puisque le poids du cylindre ne travaille pas ( $G$  étant immobile).

### III- Freinage (?) d'un satellite par frottement de l'atmosphère terrestre

1.a) Le satellite est soumis uniquement à l'attraction gravitationnelle de la Terre égale à  $-\frac{GM_T m}{R^2} \vec{u}_r$  où  $\vec{u}_r = \frac{\overrightarrow{OS}}{OS}$ . Le principe fondamental de la dynamique s'écrit donc  $m\vec{a}(S) = -\frac{GM_T m}{R^2} \vec{u}_r$ .

Or :  $\vec{a}(S) = \frac{d^2}{dt^2} (R\vec{u}_r) = \frac{d}{dt} (R\dot{\theta}\vec{u}_\theta) = -R\dot{\theta}^2 \vec{u}_r = -\frac{v^2}{R} \vec{u}_r$ . Il vient donc :  $\frac{v^2}{R} = \frac{GM_T}{R^2}$  soit  $v = \sqrt{\frac{GM_T}{R}}$ .

1.b) Le satellite décrit une orbite circulaire de périmètre  $2\pi R$  à la vitesse uniforme  $v$  donc la période du mouvement est :  $T = \frac{2\pi R}{v} = \frac{2\pi R^{\frac{3}{2}}}{\sqrt{GM_T}}$ . On retrouve la 3<sup>ème</sup> loi de Kepler :  $\frac{T^2}{R^3} = \frac{4\pi^2}{GM_T}$ .

1.c)  $E_p = -\frac{GM_T m}{R}$  ;  $E_c = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{GM_T m}{2R}$  soit  $E_p = -2E_c$  ; alors :  $E_m = E_c + E_p = -E_c$ .

2)  $E_m = -\frac{GM_T m}{2R} = -\frac{GM_T m}{2(R_T + z)} = -\frac{GM_T m}{2R_T} \frac{1}{1 + \frac{z}{R_T}} \approx -\frac{GM_T m}{2R_T} \left(1 - \frac{z}{R_T}\right) = -\frac{GM_T m}{2R_T} + \frac{GM_T m z}{2R_T^2} = -\frac{GM_T m}{2R_T} + \frac{1}{2} m g_0 z$

où  $g_0 = \frac{GM_T}{R_T^2}$  est l'accélération de la pesanteur à la surface de la Terre.

$v = \sqrt{\frac{GM_T}{R}} = \sqrt{\frac{GM_T}{R_T + z}} = \sqrt{\frac{GM_T}{R_T}} \sqrt{\frac{1}{1 + z/R_T}} \approx \sqrt{\frac{GM_T}{R_T}} \left(1 - \frac{z}{2R_T}\right)$  ; cette expression est bien de la forme

demandée avec  $v_0 = \sqrt{\frac{GM_T}{R_T}} = \sqrt{g_0 R_T}$  et  $\alpha = \frac{1}{2}$ .

3) La force est en newton soit en  $\text{kg.m.s}^{-2}$  (d'après le TRC par exemple), donc :

$$\text{kg.m.s}^{-2} = [\mu][\Sigma][v]^2 = \text{kg.m}^{-3} \cdot [\Sigma] \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2} \Rightarrow [\Sigma] = \text{m}^2$$

$\Sigma$  est une surface.

Le paramètre  $H$  a pour ordre de grandeur l'épaisseur de l'atmosphère terrestre.

4.a) Les frottements font perdre de l'énergie mécanique au satellite ;  $E_m$  est une fonction croissante de l'altitude  $z$  (cf. 2)) donc les frottements font perdre de l'altitude au satellite.

En revanche la formule de la question 2) montre que  $v$  est une fonction décroissante de  $z$ , donc les frottements font augmenter la vitesse du satellite. On ne peut pas parler de freinage !

4.b) D'après le théorème de l'énergie mécanique :  $\frac{dE_m}{dt} = \mathcal{P}(\vec{F}) = \vec{F} \cdot \vec{v} = -\frac{1}{2} \mu \Sigma v \vec{v} \cdot \vec{v} = -\frac{1}{2} \mu \Sigma v^3$  car  $\vec{F}$  est

la seule force non conservative agissant sur le satellite ; or d'après 2) :  $\frac{dE_m}{dt} = \frac{m g_0}{2} \frac{dz}{dt}$  ; il vient donc :

$$\frac{dz}{dt} = -\frac{\mu \Sigma v^3}{g_0}$$

4.c) En utilisant les résultats précédents, on trouve :  $\frac{dz}{dt} = -\mu_0 \Sigma g_0^{\frac{1}{2}} R_T^{\frac{3}{2}} \left(1 - \frac{z}{2R_T}\right)^3 \exp\left(-\frac{z}{H}\right)$

$$\text{soit : } \left(1 - \frac{z}{2R_T}\right)^{-3} \exp\left(\frac{z}{H}\right) \frac{dz}{dt} = -\mu_0 \Sigma g_0^2 R_T^2, \text{ soit, avec } z \ll R_T : \left(1 + \frac{3z}{2R_T}\right) \exp\left(\frac{z}{H}\right) \frac{dz}{dt} \approx -\mu_0 \Sigma g_0^2 R_T^2.$$

**4.d)** Intégrons cette relation entre  $t = 0$  pour lequel  $z(0) = h$  et l'instant  $t_{chute}$  pour lequel  $z(t_{chute}) = 0$  :

$$He^{\frac{h}{H}} \left(1 - \frac{3(h-H)}{2R_T}\right) - H \left(1 + \frac{H}{2R_T}\right) = \mu_0 \Sigma g_0^2 R_T^2 t_{chute} \text{ soit } t_{chute} = \frac{He^{\frac{h}{H}} \left(1 - \frac{3(h-H)}{2R_T}\right) - H \left(1 + \frac{H}{2R_T}\right)}{\mu_0 \Sigma g_0^2 R_T^2}.$$

$$\text{Avec les valeurs numériques fournies : } H \ll h \ll R_T, \text{ donc } t_{chute} \approx \frac{He^{\frac{h}{H}}}{\mu_0 \Sigma g_0^2 R_T^2} = 1,3 \cdot 10^5 \text{ s} \approx 35 \text{ heures.}$$

## CHIMIE

**A.1.a)**  $Ni : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$

**A.1.b)** La sous-couche interne  $3d$  n'est pas complète.

**A.2.a)** La maille comporte un atome à chaque sommet du cube et à chaque centre des faces du cube (schéma ci-contre).

Coordinnence :  $Ni / Ni = [12]$

**A.2.b)** Il y a contact entre les atomes centrés sur une diagonale d'une des

faces du cube :  $\sqrt{2}a_{Ni} = 4R_{Ni} \Rightarrow R_{Ni} = \frac{\sqrt{2}}{4} a_{Ni} = 124,5 \text{ pm}.$

**A.2.c)** La maille contient  $8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$  atomes. Masse volumique :

$$\text{A.2.d)} C_{Ni} = \frac{4 \left(\frac{4}{3} \pi R_{Ni}^3\right)}{a_{Ni}^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} \approx 0,74.$$

**A.3.a)** La maille comporte un ions  $O^{2-}$  à chaque sommet du cube de côté  $a_{NiO}$  et à chaque centre des faces, un ion  $Ni^{2+}$  au centre du cube et à chaque milieu des arêtes (schéma ci-contre).

Il y a contact entre les ions centrés sur une arête du cube :  $a_{NiO} = 2R_+ + 2R_-$

**A.3.b)** Les ions de même signe les plus proches sont distants de  $\frac{\sqrt{2}a_{NiO}}{2}$

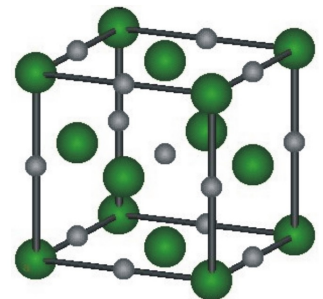
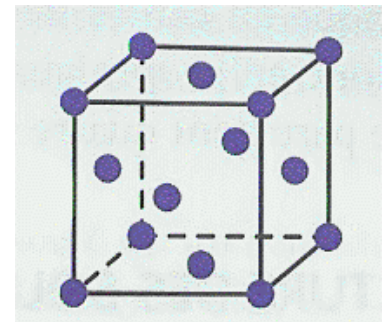
(demi diagonale d'une face du cube) ; il faut vérifier que cette distance est supérieure à  $2R_-$  (elle sera *a fortiori* supérieure à  $2R_+$ ), or :  $\frac{\sqrt{2}a_{NiO}}{2} = \sqrt{2}(R_+ + R_-) = \frac{\sqrt{2}(x+1)}{2} R_- = 1,07R_- > 2R_-$ . Donc il n'y a pas contact entre ions du même signe.

**A.3.c)** Les ions  $Ni^{2+}$ , comme les ions  $O^{2-}$ , forment une structure cubique à faces centrées donc :  $Ni^{2+} / Ni = O^{2-} / O^{2-} = [12]$  ; un ion d'un type occupe un site octaédrique de la structure formée par les ions de l'autre type donc :  $Ni^{2+} / O^{2-} = O^{2-} / Ni = [8]$ .

**A.3.d)** La maille contient 4 ions de chaque type donc :

$$\rho_{NiO} = \frac{4(M_{Ni}/N_A) + 4(M_O/N_A)}{a_{NiO}^3} \Rightarrow a_{NiO} = \left( \frac{4(M_{Ni}/N_A) + 4(M_O/N_A)}{\rho_{NiO}} \right)^{\frac{1}{3}} = 420,4 \text{ pm}.$$

$$\text{De plus : } a_{NiO} = 2(R_+ + R_-) = 2(x+1)R_- \Rightarrow R_- = \frac{a_{NiO}}{1+x} = 274,8 \text{ pm} \text{ et } R_+ = \frac{x}{1+x} a_{NiO} = 145,6 \text{ pm}.$$



$$\text{A.3.e) } C_{NiO} = \frac{4\left(\frac{4}{3}\pi R_+^3\right) + 4\left(\frac{4}{3}\pi R_-^3\right)}{a_{NiO}^3} = \frac{2\pi(x^3 + 1)}{3(x+1)^3} = 0,67.$$

$$\text{A.4.a) } \underline{|C \equiv O|^+}$$

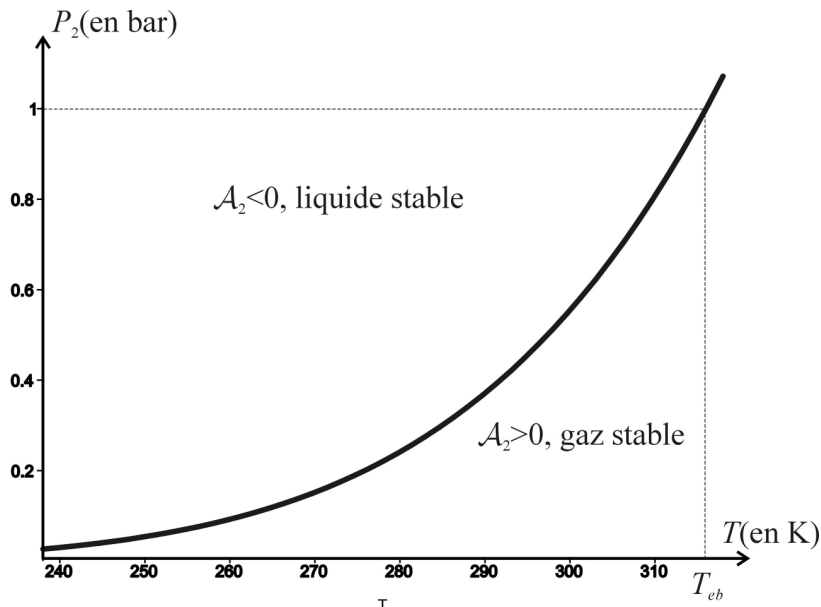
**A.4.b)** Dans le nickel carbonyle, l'atome de nickel est entouré par  $28 + 4 \times 2 = 36$  électrons, ce qui lui confère une structure identique à celle du gaz rare situé en fin de la 4<sup>ème</sup> ligne (le krypton  $Kr$ ), d'où la stabilité particulière de cette molécule.

Pour obtenir la même chose avec le fer, il faut l'entourer de 5 molécules de  $CO$ , d'où la formule du fer carbonyle :  $Fe(CO)_5$ . Dans le cas du chrome, il faut 6 molécules de  $CO$  :  $Cr(CO)_6$ .

$$\text{B.1.a) } \mathcal{A}_2 = RT \ln \frac{K^\circ_2(T)}{Q_2}, \text{ avec } Q_2 = \frac{a_{Ni(CO)_4(gaz)}}{a_{Ni(CO)_4(liquide)}} = \frac{P_{Ni(CO)_4}/P^\circ}{1} = \frac{P}{P^\circ} \text{ puisque } Ni(CO)_{4(gaz)} \text{ est le seul}$$

gaz présent, soit :  $\mathcal{A}_2 = RT \ln \frac{P^\circ K^\circ_2(T)}{P}$ . Or, l'équilibre est atteint, soit  $\mathcal{A}_2 = 0$ , lorsque  $P = P_2$  (pression

de vapeur saturante), donc  $P_2 = K^\circ_2(T)P^\circ$  et  $\mathcal{A}_2 = RT \ln \frac{P_2}{P}$ .



$$\text{B.1.b) Pour } T = T_{eb}, P_2 = P^\circ \text{ donc : } T_{eb} = \frac{3493}{11,0537} = 316,0 \text{ K.}$$

$$\text{B.1.c) Loi de Van't Hoff : } \frac{d}{dT} (\ln K^\circ) = \frac{\Delta_r H^\circ}{RT^2}.$$

$$\text{Ici : } \frac{d(\ln P_2/P^\circ)}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H^\circ}{RT^2} \text{ d'où } \Delta_{vap} H^\circ = RT^2 \frac{d}{dt} \left( 11,0537 - \frac{3493}{T} \right) = 3493R = 29,0 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

$$\text{D'après la définition de } K^\circ : RT \ln K^\circ = -\Delta_r G^\circ = -\Delta_r H^\circ + T\Delta_r S^\circ \Rightarrow \Delta_r S^\circ = \frac{\Delta_r H^\circ + RT \ln K^\circ}{T}.$$

Pour l'équilibre (2) cela s'écrit :

$$\Delta_{vap} S^\circ = \frac{\Delta_{vap} H^\circ + RT \ln(P_2/P^\circ)}{T} = \frac{3493R + 11,0537RT - 3493R}{T} = 11,0537R = 91,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}.$$

Remarque : on peut aussi utiliser :  $\Delta_{vap} S^\circ = \frac{\Delta_{vap} H^\circ}{T_{eb}} = \frac{29,0 \cdot 10^3}{316} = 91,8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$  mais le calcul est moins précis.

$$\mathbf{B.1.d)} \Delta_f H^\circ_{Ni(CO)_4(\text{liquide})} = \Delta_f H^\circ_{Ni(CO)_4(\text{gaz})} - \Delta_{\text{vap}} H^\circ = -602 - 29 = \underline{-631 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

$$\text{et } S^\circ_{Ni(CO)_4(\text{liquide})} = S^\circ_{Ni(CO)_4(\text{gaz})} - \Delta_{\text{vap}} H^\circ = 409 - 91,8 = \underline{318,2 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}.$$

**B.2.a)** D'après la loi de Hess :

$$\Delta_r H^\circ_1(298) = 4\Delta_f H^\circ_{CO(\text{gaz})}(298) - \Delta_f H^\circ_{Ni(CO)_4(\text{gaz})}(298) = 4 \times (-111) - (-602) = \underline{158 \text{ kJ.mol}^{-1}}$$

( $Ni_{(\text{solide})}$  est un corps pur simple dans l'état standard).

D'après la définition de l'entropie standard de réaction :

$$\Delta_r S^\circ_1(298) = 4S^\circ_{CO(\text{gaz})}(298) + S^\circ_{Ni(\text{solide})}(298) - S^\circ_{Ni(CO)_4(\text{gaz})}(298) = 4 \times (198) + 30 - (409) = \underline{413 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}}$$

**B.2.b)** En faisant l'approximation d'Ellingham :

$$\Delta_r G^\circ_1(T) = \Delta_r H^\circ_1(T) - T\Delta_r S^\circ_1(T) \approx \Delta_r H^\circ_1(298) - T\Delta_r S^\circ_1(298) = \underline{158.10^3 - 413T \text{ (en J.mol}^{-1}\text{)}}.$$

**B.2.c)** A la température d'inversion  $T_i$  on a  $\Delta_r G^\circ_1(T_i) = 0$ , donc :  $T_i = \frac{158.10^3}{413} = \underline{383 \text{ K}}.$

**B.2.d)** Tableau bilan de matière:

Quantités de matière	$Ni(CO)_4(\text{gaz})$	$Ni_{(\text{solide})}$	$CO_{(\text{gaz})}$	Total des gaz
Etat initial	$n$	0	0	$n$
Etat d'équilibre	$n(1-\alpha)$	$n\alpha$	$4n\alpha$	$n(1+3\alpha)$

D'après la loi de Dalton, à l'équilibre :  $P_{Ni(CO)_4(\text{gaz})} = \frac{n(1-\alpha)}{n(1+3\alpha)} P = \frac{1-\alpha}{1+3\alpha} P$  et  $P_{CO(\text{gaz})} = \frac{4\alpha}{1+3\alpha} P.$

Le quotient réactionnel de l'équilibre (1) est :  $Q_1 = \frac{a_{Ni(\text{solide})} (a_{CO(\text{gaz})})^4}{a_{Ni(CO)_4(\text{gaz})}} = \frac{P_{CO(\text{gaz})}^4}{P_{Ni(CO)_4(\text{gaz})} P^3}.$  A l'équilibre

$$Q_1 = K^\circ_1(T) \text{ soit : } \frac{(4\alpha)^4}{(1-\alpha)(1+3\alpha)^3} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)^3 = K^\circ_1(T).$$

**B.2.e)** Si  $P = 1 \text{ bar}$  et  $\alpha = 0,05$ , alors  $K^\circ_1(T_1) = 1,11.10^{-3}$ ; or  $R \ln K^\circ_1(T) = -\frac{\Delta_r G^\circ_1(T)}{T} = -\frac{158.10^3}{T} + 413$

il vient donc  $T_1 = \frac{158.10^3}{413 - R \ln(1,11.10^{-3})} = \underline{336 \text{ K}}.$

Si  $P = 1 \text{ bar}$  et  $\alpha = 0,95$ , alors  $K^\circ_1(T_1) = 73,1$  donc  $T_2 = \frac{158.10^3}{413 - R \ln(73,1)} = \underline{419 \text{ K}}.$

Remarque : on a  $T_1 < T < T_2$ .

Pour obtenir un dépôt de nickel sur la pièce en matériau composite, il faut opérer à température supérieure à  $T_2$ .

**B.2.f)** La réaction est endothermique ( $\Delta_r H^\circ_1 > 0$ ), d'après les lois de déplacement de l'équilibre chimique il est normal qu'elle soit favorisée par une élévation de température.

**C.1.a)** Tableau bilan de matière:

Quantités de matière	$NiCO_3(\text{solide})$	$NiO_{(\text{solide})}$	$CO_2(\text{gaz})$
Etat initial	0,02	0	0
Etat d'équilibre	$0,02 - \xi$	$\xi$	$\xi$

D'après la loi de Guldberg et Waage, à l'équilibre chimique :  $Q_3 = \frac{a_{NiO(\text{solide})} a_{CO_2(\text{gaz})}}{a_{NiCO_3(\text{solide})}} = \frac{P_{CO_2}}{P^\circ} = K^\circ_3$ , soit

$P_{CO_2} = K^\circ_3 P^\circ$ .  $CO_2$  étant le seul gaz, la pression dans l'enceinte est :  $P = P_{CO_2} = 0,06 \text{ bar} = \underline{6.10^3 \text{ Pa}}.$

D'après la loi de gaz parfaits :  $P_{CO_2} = \frac{\xi RT}{V}$  d'où  $\xi = \frac{P_{CO_2} V}{RT} = \frac{6.10^3 \times 3.10^{-3}}{8,314 \times 298} = 7,3.10^{-3} \text{ mol}$ . Cette valeur est compatible avec le tableau ci-dessus : l'état final est bien un état d'équilibre chimique comme on l'a supposé. Les quantités de matières des deux solides dans cet état sont :

$$n_{NiCO_3} = 0,02 - 0,0073 = \underline{0,0127 \text{ mol}} \text{ et } n_{Ni} = \underline{0,0073 \text{ mol}}.$$

**C.1.b)** S'il y a équilibre chimique  $P_{CO_2} = P^\circ K_3^\circ$  et  $\xi = \frac{P_{CO_2} V}{RT}$  ; mais, d'après le tableau ci-dessus, on doit avoir  $\xi \leq 0,02 \text{ mol}$  ce qui est le cas si  $V \leq \frac{0,02 \times RT}{K_3^\circ P^\circ} = \frac{0,02 \times 8,314 \times 298}{0,06 \times 1.10^5} = 8,3.10^{-3} \text{ m}^{-3}$ .

Si le volume est plus grand,  $\xi = 0,02 \text{ mol}$  et tout le carbonate de nickel disparaît sans que l'équilibre chimique soit atteint. Le volume minimal cherché est :  $V_{\min} = \frac{0,02 \times RT}{K_3^\circ P^\circ} = 8,3 \text{ L}$ .

Pour,  $V = 1,5V_{\min}$ ,  $n_{CO_2} = \xi = 0,02 \text{ mol}$  et  $P_{CO_2} = \frac{0,02RT}{1,5 \times V_{\min}} = \frac{K_3^\circ P^\circ}{1,5}$  ; l'affinité chimique de la réaction 3

$$\text{est donc : } \mathcal{A}_3 = RT \ln \left( \frac{K_3^\circ}{Q_3} \right) = RT \ln \left( \frac{K_3^\circ P^\circ}{P_{CO_2}} \right) = R \times 298 \times \ln(1,5) = \underline{1,0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

**C.2)**  $Q_4 = \frac{a_{Ni(\text{solide})} a_{H_2O(\text{gaz})}}{a_{NiO(\text{solide})} a_{H_2(\text{gaz})}} = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}} = \frac{x_{H_2O}}{x_{H_2}} = \frac{1 - x_{H_2}}{x_{H_2}}$  en utilisant la loi de Dalton.

L'affinité chimique de la réaction 4 est :

$$\mathcal{A}_4 = RT \ln \frac{K_4^\circ}{Q_4} = RT \ln \frac{K_4^\circ x_{H_2}}{1 - x_{H_2}} = 8,314 \times 700 \times \ln \frac{0,60 \times 0,8}{1 - 0,8} = \underline{5,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}}.$$

Elle est positive donc l'oxyde de nickel est réduit par le dihydrogène.