

On introduit la longueur caractéristique  $\delta = \sqrt{\frac{2\lambda}{\omega\mu c}}$ . Les solutions générales sont de la forme :

$$\underline{f}(z) = A \exp\left(\frac{1+i}{\delta}z\right) + B \exp\left(-\frac{1+i}{\delta}z\right)$$

Les solutions devant être non divergentes, on impose  $A = 0$ . On utilise la condition aux limites en  $z = 0$  :  $\underline{f}(0) = \theta_0 = B$ . On en déduit la température complexe :

$$\underline{T}(z, t) = T_0 + \theta_0 \exp\left(-\frac{1+i}{\delta}z\right) \exp(i\omega t)$$

En prenant la partie réelle, on trouve :

$$T(z, t) = T_0 + \theta_0 \exp\left(-\frac{z}{\delta}\right) \cos\left(\omega t - \frac{z}{\delta}\right)$$

Il s'agit d'une **onde progressive amortie**, appelée onde thermique.

(c) La **longueur de pénétration** de l'onde est donnée par  $\delta = \sqrt{\frac{2\lambda}{\omega\mu c}}$ .

La partie réelle du vecteur d'onde vaut  $k = \frac{1}{\delta}$ . On détermine la **vitesse de phase** :

$$v_\varphi = \frac{\omega}{k} = \omega\delta, \text{ soit } v_\varphi = \sqrt{\frac{2\lambda\omega}{\mu c}}$$

(d) *Remarque : L'unité de la capacité thermique massique est fautive, il faut lire :  $c = 9,0 \cdot 10^2 \text{ J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$*

*La valeur numérique de la conductivité thermique du sol est bien trop élevée, les AN semblent irréalistes. Nous proposons des AN avec  $\lambda = 1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , en plus de celles avec  $\lambda = 1500 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .*

Les variations annuelles sont de pulsation  $\omega = \frac{2\pi}{T_{\text{an}}}$ .

AN :  $\delta = 102 \text{ m}$  (on trouve  $\delta = 3,2 \text{ m}$  avec  $\lambda = 1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

(e) L'amplitude des variations de température à une profondeur  $h$  vaut  $\theta_0 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right)$ . On cherche la profondeur  $h$  pour laquelle la température ne dépasse pas  $0^\circ\text{C}$  :

$$\theta_0 \exp\left(-\frac{h}{\delta}\right) < \theta_{\text{lim}} \text{ avec } \theta_{\text{lim}} = 16^\circ\text{C} \text{ et } \theta_0 = 40^\circ\text{C}$$

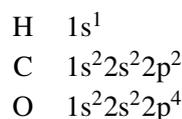
On obtient :

$$h > h_{\text{lim}} = \delta \ln\left(\frac{\theta_0}{\theta_{\text{lim}}}\right)$$

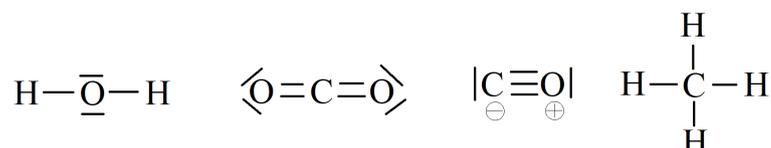
AN :  $h_{\text{lim}} = 93 \text{ m}$  (on trouve  $h_{\text{lim}} = 2,9 \text{ m}$  avec  $\lambda = 1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )

## Partie VIII - Thermokarst dû aux bulles de méthane

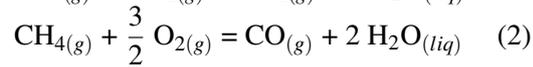
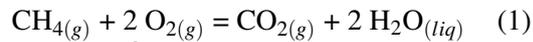
17. (a) Voici les configurations électroniques à l'état fondamental demandées :



Voici les schémas de Lewis demandés :



(b) On écrit les réactions de combustion complète et incomplète du méthane :



*Remarque : L'énoncé ne le précise pas, mais vu les données thermodynamiques dont on dispose, on considère que l'eau formée est à l'état liquide.*

(c) On utilise la loi de Hess, en sachant que l'enthalpie standard de formation de  $\text{O}_2(g)$  est nulle :

$$\Delta_r H_1^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}_2(g)) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(liq)) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4(g))$$

$$\Delta_r H_2^0 = \Delta_f H^0(\text{CO}(g)) + 2\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}(liq)) - \Delta_f H^0(\text{CH}_4(g))$$

AN :  $\Delta_r H_1^0 = -890,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r H_2^0 = -608,2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

(d) On cherche la quantité de matière de méthane contenue dans la bulle :

$$n_{\text{CH}_4} = \frac{PV}{RT} \text{ avec } V = \frac{4}{3}\pi r^3$$

L'énergie maximale libérée sera obtenue pour une combustion complète (1) et totale du méthane. Pour une combustion effectuée de manière isobare, le premier principe s'écrit :

$$\Delta H = n_{\text{CH}_4} \Delta_r H_1^0 = Q_p$$

AN :  $n = 1,2 \cdot 10^7 \text{ mol}$  et  $Q_p = -1,1 \cdot 10^{13} \text{ J}$

La quantité de matière de dioxygène nécessaire pour réaliser cette combustion vaut :

$$n_{\text{O}_2} = 2n_{\text{CH}_4}, \text{ soit une quantité de matière d'air } n_{\text{air}} = 5n_{\text{O}_2} = 10n_{\text{CH}_4}$$

On en déduit le volume d'air nécessaire :

$$V_{\text{air}} = \frac{n_{\text{air}} RT}{P}$$

AN :  $V_{\text{air}} = 2,7 \cdot 10^6 \text{ m}^3$

(e) *Remarque : L'unité de la capacité thermique molaire de l'eau liquide est fautive, il faut lire  $C_p^l = 75 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .*

*L'énoncé ne précise pas la température de vaporisation de l'eau sous 1 bar, on prendra  $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$ .*

*L'unité de l'enthalpie molaire de vaporisation est fautive, il faut lire  $L_{\text{vap}} = 40,8 \cdot 10^3 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Cette grandeur dépend de la température, non précisée ici.*

On cherche ici à calculer une température de flamme isobare adiabatique. On applique le premier principe au système constitué du méthane dans une bulle et du volume d'air nécessaire pour l'oxyder. La transformation étant isobare adiabatique, on trouve :  $\Delta H = Q_p = 0$ .

— A l'instant initial, le système est constitué de  $n$  moles de  $\text{CH}_4(g)$ ,  $2n$  moles de  $\text{O}_2(g)$  et  $8n$  moles de  $\text{N}_2(g)$  à la température  $T_i = 27^\circ\text{C}$ .

— A l'instant final, le système est constitué de  $2n$  moles de  $\text{H}_2\text{O}(g)$ ,  $n$  moles de  $\text{CO}_2(g)$  et  $8n$  moles de  $\text{N}_2(g)$  à la température  $T_f$  inconnue.

On utilise les propriétés de fonction d'état de l'enthalpie en calculer ses variations le long du chemin suivant :

— Étape (1) : combustion complète isotherme :  $\Delta H_1 = n\Delta_r H_1^0$

— Étape (2) : changement de température et d'état pour les produits de la réaction :

$$\Delta H_2 = 9nC_p(T_f - T_i) + \Delta H_{\text{eau}}$$

On calcule la variation d'enthalpie de l'eau en décomposant la transformation en 3 étapes :

— Réchauffement de l'eau liquide jusqu'à la température de vaporisation  $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$  :

$$\Delta H_{\text{eau},1} = 2nC_p'(T_{\text{vap}} - T_i)$$

— Vaporisation isotherme isobare de l'eau à  $T_{\text{vap}} = 100^\circ\text{C}$  :  $\Delta H_{\text{eau},2} = 2nL_{\text{vap}}$

— Réchauffement de la vapeur d'eau jusqu'à la température finale  $T_f$  :  $\Delta H_{\text{eau},3} = 2nC_p(T_f - T_{\text{vap}})$

On obtient alors :

$$0 = n\Delta_r H_1^0 + 9nC_p(T_f - T_i) + 2nC'_p(T_{\text{vap}} - T_i) + 2nL_{\text{vap}} + 2nC_p(T_f - T_{\text{vap}})$$

$$\text{soit } T_f = \frac{-\Delta_r H_1^0 + 9C_p T_i - 2C'_p(T_{\text{vap}} - T_i) - 2L_{\text{vap}} + 2C_p T_{\text{vap}}}{11C_p}$$

AN :  $T_f = 3,8 \cdot 10^3 \text{ K}$  : Cette température est bien supérieure à la température d'auto-inflammation des herbes sèches et brindilles, on en déduit que ces bulles de méthane produisent de violents incendies.

## Partie IX - Ressources minières de la Sibérie

### IX.A - Le diamant

18. (a) Le potentiel chimique d'un constituant  $i$  est défini à partir de l'enthalpie libre  $G$  :

$$\mu = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{j \neq i}}$$

L'espèce thermodynamiquement stable dans des conditions données de pression et de température est celle possédant le plus faible potentiel chimique. Avec les données proposées, on voit que  $\mu^0(\text{graphite}) < \mu^0(\text{diamant})$  (298 K, 1 bar), le graphite est donc l'espèce stable du carbone dans ces conditions.

- (b) On exprime la différentielle de l'enthalpie libre :

$$dG = VdP - SdT + \mu dn = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n} dP + \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n} dT + \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T, P} dn$$

Par identification, on obtient :

$$V = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n}$$

On détermine le volume molaire :

$$V_{\text{mol}} = \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T, P} = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial n \partial P} \right)_T = \left( \frac{\partial^2 G}{\partial P \partial n} \right)_T, \text{ soit } V_{\text{mol}} = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T$$

- (c) Le volume molaire s'exprime en fonction de la masse molaire  $M$  et la masse volumique  $\rho$  :

$$V_{\text{mol}} = \frac{M}{\rho}$$

Le volume molaire est constant, car la masse volumique est invariable. On se place à  $T = 298 \text{ K}$ , et on intègre le volume molaire entre  $P^0$  et  $P$  :

$$\int_{P^0}^P V_{\text{mol}} dP = \int_{P^0}^P \frac{d\mu}{dP} dP, \text{ soit } \frac{M}{\rho} (P - P^0) = \mu(P) - \mu^0$$

Les deux variétés allotropiques seront en équilibre à 298 K lorsque leurs potentiels chimiques seront égaux (on utilise un indice 1 pour la graphite et 2 pour le diamant) :

$$\mu_1^0 + \frac{M(C)}{\rho_1} (P - P^0) = \mu_2^0 + \frac{M(C)}{\rho_2} (P - P^0), \text{ soit } P = P^0 + \frac{\mu_2^0 - \mu_1^0}{M(C) \left( \frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right)}$$

AN :  $P = 1,4 \text{ GPa}$

- (d) Ces conditions ne peuvent être atteintes que pour de très grandes profondeurs, ou bien dans des conditions réalisées à la suite d'un impact de météorites (mais également dans l'industrie du diamant de synthèse).

### IX.B - Le nickel

19. Remarque : Il y a 2 fautes de frappes dans l'énoncé dans les isotopes proposés. Il faut lire :

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  $^{64}_{28}\text{Ni}$ .

La masse atomique du nickel vaut :

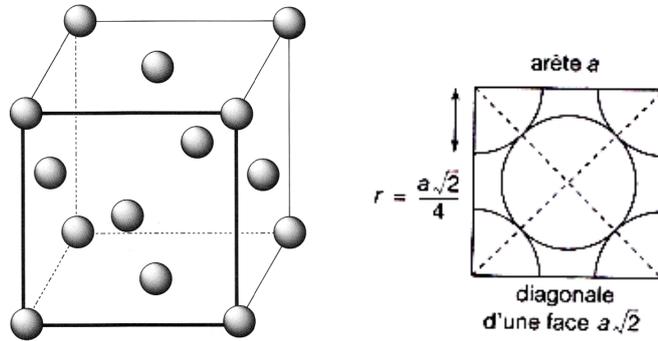
$$M = \sum_i x_i M_i$$

où  $x_i$  est l'abondance isotopique de l'isotope  $i$  et  $M_i$  sa masse molaire. On obtient numériquement :

$$M(Ni) = 0,6808 \times 58 + 0,2622 \times 60 + 0,0114 \times 61 + 0,0363 \times 62 + (1 - 0,6808 - 0,2622 - 0,0114 - 0,0363) \times 64$$

$$\text{AN : } \boxed{M(Ni) = 58,76 \text{ g.mol}^{-1}}$$

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 :

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

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

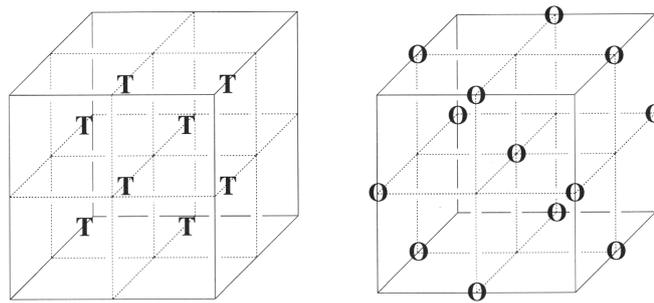
*Remarque : L'énoncé a oublié de rappeler la valeur de la constante d'Avogadro :  $\mathcal{N}_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$*

On en déduit le rayon atomique à l'aide de la condition de contact :

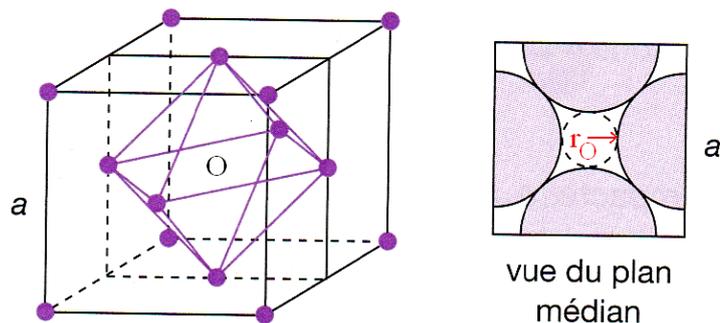
$$\boxed{R(Ni) = \frac{a\sqrt{2}}{4}}$$

$$\text{AN : } \boxed{R(Ni) = 125 \text{ pm}}$$

(b) On représente les positions des sites tétraédriques et octaédriques :



On cherche la dimension d'un site octaédrique :



On obtient :

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

$$\text{AN : } r_{O} = 52 \text{ pm}$$

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) Remarque : Encore une fois, le choix du paramètre  $\alpha$  est maladroit, car  $\alpha$  était déjà défini dans les questions 7b et 13.

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  $\Delta_f H^0(Ni_{(s)}) = 0$  :

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

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

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

On utilise la définition de l'entropie molaire :

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

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

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

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 :

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

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

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  $x = x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}$  :

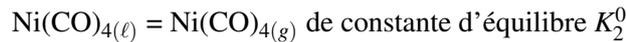
$$K^0 = \frac{x}{(1-x)^4} \times \left(\frac{P^0}{P}\right)^3$$

En supposant la réaction très avancée, on fait l'hypothèse que  $x \simeq 1$ , 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 :  $\varepsilon = 8,4 \cdot 10^{-2} \ll 1$  : l'hypothèse est validée, on en déduit  $x = 92 \%$

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



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

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

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

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

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

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

AN :  $P_{\text{eq}}(T_2) = 21 \text{ bar}$ . 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 :

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

On calcule numériquement le quotient réactionnel avec  $x = 0,66$  :  $Q_{r,\text{eq}} = 6,2 \cdot 10^{-3}$ . 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  $50^\circ\text{C}$  (défavorable pour la thermodynamique), mais on augmente la vitesse de réaction (favorable pour la cinétique). Il faut réaliser un **compromis** pour une production industrielle.