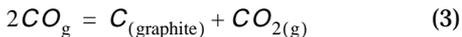


Partie I -**I.A - Étude de l'élaboration du nickel**

Le minerai de Nouvelle Calédonie ou garniériste ( $3MgO$ ,  $2SiO$ ,  $2H_2O$ ) contient environ 2,5% de nickel (% en masse) sous forme d'oxyde  $NiO$ . Il est séché et réduit à  $1000^\circ C$ , dans un four de 95m de long et de 4m diamètre, sous une pression constante de 1bar, par l'addition de 50kg de charbon par tonne de minerai. Les réactions qui peuvent se produire sont :



Données :  $Ni = 58,70g \cdot mol^{-1}$ ,  $C = 12,00g \cdot mol^{-1}$ ,  $O = 16,00g \cdot mol^{-1}$ ,  
 $Li = 6,94g \cdot mol^{-1}$ ,  $R = 8,314J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ ,  $\mathcal{N} = 6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$

à 298K	$Ni_{(s)}$	$NiO_{(s)}$	$C_{(graphite)}$	$CO_{(g)}$	$CO_{2(g)}$
$\Delta H_f^\circ (kJ \cdot mol^{-1})$		-239,85		-110,59	-393,68
$S^\circ (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1})$	30,14	38,00	5,69	197,99	213,73

Rayons ioniques (pm) —  $Ni^{2+}$  : 69 ;  $Ni^{3+}$  : 56 ;  $Li^+$  : 76 ;  $O^{2-}$  : 140.

I.A.1) Donner la définition de la variance et la calculer lorsque le système est le siège de tous les équilibres précédents. Conclure en prenant en compte les contraintes industrielles.

I.A.2) Le fait de partir d'oxyde de nickel et de carbone seulement, introduit-il une (ou des) relations(s) particulières(s) entre les paramètres pris en compte dans le calcul de la variance ?

I.A.3) Dans l'approximation d'Ellingham, déterminer les enthalpies libres standard des trois réactions  $\Delta_r G^\circ_{(i)}$ , pour  $i = 1, 2, 3$ , en fonction de la température  $T$  et leurs valeurs respectives à  $1000^\circ C$ .

I.A.4) Calculer les constantes d'équilibre  $K^\circ_1$  et  $K^\circ_2$  à  $1000^\circ C$ . Que peut-on en déduire quant aux réactions (1) et (2) à cette température ? Préciser la validité des conclusions énoncées.

I.A.5) Les capacités calorifiques molaires des constituants de la réaction (3) varient avec la température. Comment cela se répercute-t-il sur l'approximation d'Ellingham ?

I.A.6) On utilisera la relation empirique suivante pour la réaction (3) :

$$\frac{d\Delta_r H^\circ_3}{dT} \cong -44,99 + 0,146T - 1,322 \cdot 10^{-4} T^2 + 4,111 \cdot 10^{-8} T^3 (J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}).$$

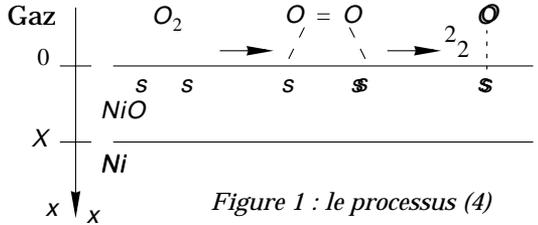
Calculer  $\Delta_r H^\circ_3$ ,  $\Delta_r S^\circ_3$  et  $\Delta_r G^\circ_3$  à  $1000^\circ C$ .

I.A.7) La constante  $K^\circ_3$  de l'équilibre (3) vaut  $6,88 \times 10^{-3}$  à  $1000^\circ C$ . On considère un réacteur dont la température et la pression sont maintenues constantes, respectivement à  $1000^\circ C$  et 1bar. On introduit dans le réacteur 50kg de carbone par tonne de minerai ;

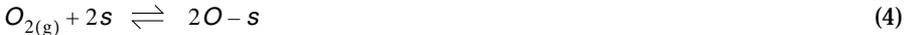
celui-ci contient environ 2,5% en masse de nickel sous forme de  $NiO$ . En supposant que les cinétiques des réactions soient suffisamment rapides, déterminer, par tonne de minerai, les quantités de matière des phases solides et les pressions partielles des gaz en fin de réaction. On prendra soin de vérifier a posteriori les hypothèses formulées sur la base des conclusions de la question I.A.1.

**I.B - Modélisation de l'oxydation d'une plaque de nickel**

Une plaque de nickel est en contact d'un côté seulement avec une atmosphère de dioxygène de pression  $P$  à la température  $T$ . L'oxydation se produit donc en surface de sorte que le nickel est recouvert d'une couche d'oxyde  $NiO$  d'épaisseur  $X$ . Le modèle suivant permet de rendre compte de la croissance de la couche d'oxyde.

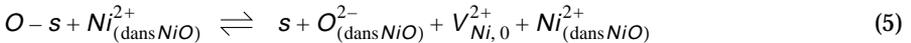


I.B.1) Le dioxygène s'adsorbe à l'interface gaz-oxyde sur des sites privilégiés, notés "s", et se dissocie pour donner des atomes d'oxygène adsorbés, notés  $O-s$  (figure 1)

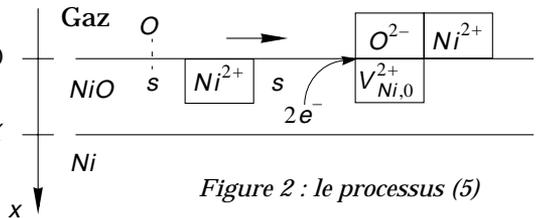


On appelle  $\theta$  le taux de recouvrement de l'oxyde par des atomes d'oxygène adsorbés  $\theta = [O-s]/[s_0]$  où  $[O-s]$  représente la concentration en atome d'oxygène adsorbé par unité de surface ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ) et  $[s_0]$  la concentration totale en sites actifs, toujours rapportée à l'unité de surface. La réaction (4) étant un équilibre rapide, déterminer l'expression de  $\theta$  en fonction de  $P$  et de la constante  $K^\circ_4$  de l'équilibre (4).

I.B.2) Les atomes d'oxygène adsorbés, s'insèrent dans le réseau cristallin de  $NiO$ , à l'interface, en captant deux électrons ; ils libèrent ainsi les sites actifs. Il apparaît simultanément une déficience en ion  $Ni^{2+}$  dans le réseau de  $NiO$  au niveau de l'interface gaz oxygène. Cette lacune en nickel est notée  $V_{Ni,0}^{2+}$ , ce qu'on lit "lacune en ion  $Ni^{2+}$  à  $x = 0$ " (figure 2). La lettre  $V$  est l'initiale de l'anglais "vacancy" pour "lacune".



Remarque : la lacune  $V_{Ni,0}^{2+}$  comprend un trou d'ion  $Ni^{2+}$  dans le réseau de  $NiO$  et deux ions  $Ni^{3+}$  (deux ions  $Ni^{2+}$  ont cédé chacun un électron à l'oxygène). Il n'y a donc pas de migration d'électrons libres dans le réseau.



Les ions nickel  $Ni^{2+}$  diffusent à travers la couche d'oxyde depuis l'interface métal-oxyde ( $x = X$ ) vers l'interface oxyde-gaz ( $x = 0$ ) ; la lacune présente initialement en  $x = 0$  se retrouve alors en  $x = X$ .



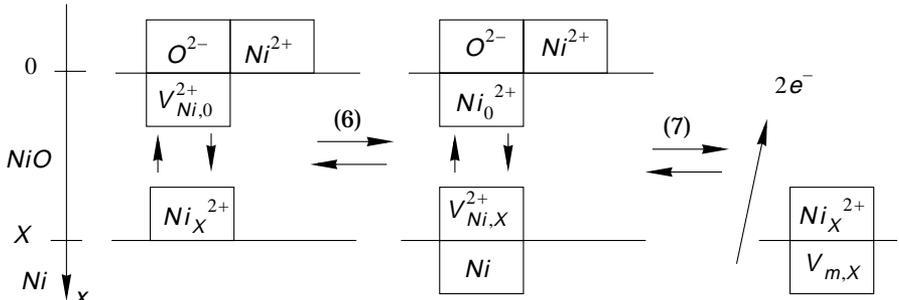


Figure 3 : les processus (6) et (7)

Puis, il y a oxydation du métal qui passe dans la couche d'oxyde, en libérant les deux électrons dont on a eu besoin dans la deuxième étape (processus (5)) et en créant une lacune en atome de nickel dans le métal notée  $V_{\text{métal}, X}$  ( $V_{m, X}$  dans les figures) :



La lacune métallique est elle-même comblée par la migration d'atomes de nickel dans le métal depuis la face opposée de la plaque ( $x = L$ ) (figure 4) :



Les constantes de vitesse des réactions directes et inverses sont appelées  $k_i$  et  $k_{-i}$  respectivement ( $i = 5, 6, 7, 8$ ). Dans les lois de vitesse, chaque espèce intervient par sa concentration surfacique (en mol · m<sup>-2</sup>) ; toutefois, les concentrations des ions  $Ni^{2+}$  et  $O^{2-}$  dans  $NiO$ , ou de  $Ni$  dans le métal, étant constantes, on considèrera qu'elles sont incluses dans les constantes de vitesse.

a) Écrire les expressions des vitesses  $r_i$  des processus  $i = 5, 6, 7, 8$  en fonction des constantes  $k_i$  et  $k_{-i}$  et des concentrations des différentes espèces.

b) La vitesse de formation de l'oxyde est limitée par l'étape (5) et non par les étapes de diffusion (6) et (8) ou d'oxydation du nickel (7) qui sont considérées comme des équilibres rapides. Que peut-on en déduire quant aux vitesses  $r_6, r_7$  et  $r_8$  ? En déduire l'expression de la concentration en lacunes en ion  $Ni^{2+}$  à l'abscisse  $x = 0, L$   $V_{Ni,0}^{2+}$  en fonction des constantes  $K_j = k_j/k_{-j}$ .

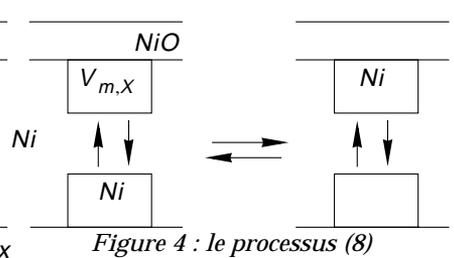


Figure 4 : le processus (8)

I.B.3) Soit  $dX/dt$  la vitesse de croissance de la couche d'oxyde. Exprimer cette grandeur en fonction du volume molaire de l'oxyde de nickel  $V_{m(NiO)}$  et de la vitesse surfacique  $r_5$  de formation de l'oxyde de nickel.

I.B.4) Exprimer la vitesse de croissance  $dX/dt$  en fonction de  $\theta, V_{m(NiO)}, [s_0]$  et des constantes précédemment définies.

I.B.5) Quelle est la loi d'évolution de l'épaisseur  $X$  de la couche d'oxyde lorsque la pression de dioxygène est constante ?

I.B.6) Une vérification expérimentale de ce processus de diffusion du métal à travers la couche d'oxyde, consiste à placer un barreau de nickel plein, de diamètre  $d$ , en contact avec une atmosphère de dioxygène par sa face latérale. Quel est l'état du barreau lorsque tout le métal est oxydé ?

### I.C - Cristallographie

L'oxyde de nickel a la même structure que le chlorure de sodium.

I.C.1) Dessiner une maille ; quelle est la nature du polyèdre de coordination de chacun des ions ?

I.C.2) La masse volumique de l'oxyde de nickel vaut  $7450 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$  ; en déduire le paramètre de maille. Comparer à la valeur calculée à partir des rayons ioniques.

I.C.3) Quelle condition doit satisfaire le rapport des rayons du cation et de l'anion  $r_+/r_-$  pour qu'un cristal ionique du type AC puisse adopter une structure cubique à faces centrées ? Cette condition est-elle vérifiée pour  $NiO$  ?

I.C.4) Le remplacement de la moitié des ions  $Ni^{2+}$  par des ions lithium  $Li^+$  s'accompagne de l'oxydation des autres ions  $Ni^{2+}$  en  $Ni^{3+}$ . Il existe alors deux formes allotropiques de l'oxyde  $LiNiO_2$  :  $\alpha$  et  $\beta$ . Dans les deux cas, les ions  $O^{2-}$  occupent les noeuds d'un réseau cubique à faces centrées et les cations sont situés dans les sites octaédriques de ce réseau. Les cations sont répartis de manière aléatoire dans ces sites dans la phase  $\beta$ , alors que dans la phase  $\alpha$  ils sont regroupés par plans homogènes alternativement de lithium et de nickel. Dessiner la face avant de la maille nécessaire pour décrire la structure  $\alpha$  (on suppose que la maille reste cubique).

I.C.5) Déterminer la masse volumique de l'oxyde  $LiNiO_{2(\alpha)}$  (le paramètre de maille sera calculé à partir des rayons des ions).

### Partie II - Régulateur de Bouasse et Sarda

Un solide  $\Sigma$ , de centre d'inertie  $O$ , comporte un arbre lié rigidement à une manivelle  $OA$ , dont le bras de levier est noté  $a$ , et à une poulie de rayon  $R$ . Ce solide  $\Sigma$  peut tourner autour d'un axe horizontal  $Oz$  fixe par rapport au référentiel terrestre, supposé galiléen. On note  $J$  le moment d'inertie de  $\Sigma$  par rapport à son axe de rotation ; on repère sa position par l'angle  $\theta = (\vec{e}_x, \overline{OA})$  du bras de la manivelle par rapport à la verticale descendante  $Ox$ . Sur la poulie est accroché un fil inextensible, de masse négligeable et ne glissant pas sur la poulie, dont l'autre extrémité est fixée à une masse  $m$ . La manivelle entraîne en  $A$ , une bielle  $AB$ , de masse négligeable et de longueur  $b = \|\overline{AB}\|$ , dont l'autre extrémité coulisse sur l'axe vertical  $Ox$  ; au point  $B$  de la manivelle est suspendu un ressort de raideur  $K$  et de masse négligeable auquel est accroché une masse  $M$ . La masse  $M$  et le ressort sont guidés sur l'axe  $Ox$ , de sorte que le mouvement de  $M$  peut être décrit par une abscisse  $X$ , comptée positivement vers le bas, et choisie nulle lorsque, simultanément, le ressort n'est pas tendu et  $\theta = 0$ . La longueur  $b$  de la bielle est supposée grande devant le longueur  $a$  de la manivelle (l'angle entre  $AB$  et l'axe vertical  $Ox$  est ainsi très petit). L'ensemble est soumis au champ de pesanteur  $\vec{g} = g\vec{e}_x$ .

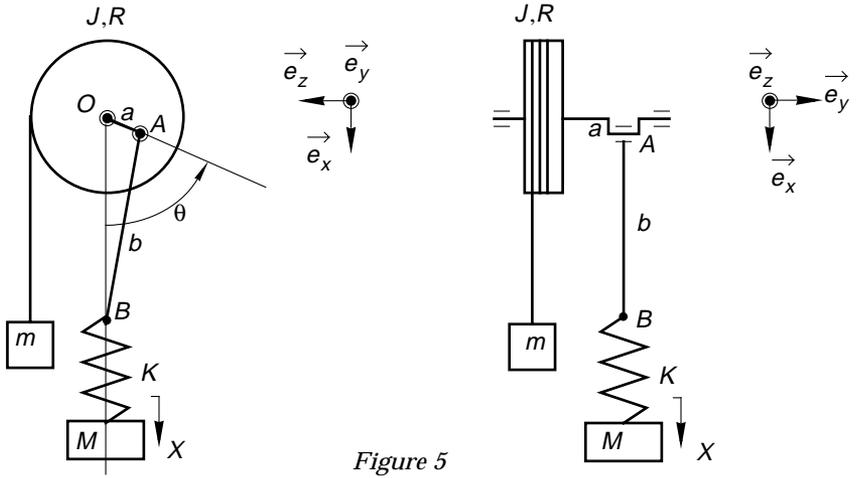


Figure 5

**II.A - Étude qualitative du comportement du système**

Pour des valeurs convenablement choisies des caractéristiques, on observe qu'après un mouvement transitoire, il apparaît un régime permanent pour lequel  $\Sigma$  tourne à la vitesse angulaire  $\omega$  qui demeure pratiquement constante, tandis que l'oscillateur oscille à la pulsation  $\omega$ .

II.A.1) Donner une explication qualitative de ce phénomène (sans calcul) en utilisant des propriétés des oscillateurs au voisinage de la résonance.

II.A.2) Comment imagine-t-on intuitivement l'évolution de la vitesse  $\omega$  en régime permanent lorsque l'on augmente progressivement la valeur de la masse  $m$  ?

II.A.3) En fait, en régime permanent, lorsqu'on augmente la masse  $m$  à partir d'une "petite" valeur, on observe que la vitesse angulaire en régime permanent augmente continûment jusqu'à la valeur  $\omega_1$ , puis saute brutalement de la valeur  $\omega_1$  à la valeur  $\omega'_1 > \omega_1$ . Si alors, à partir de cette "grande" valeur de  $m$ , on diminue progressivement  $m$ , on observe que la vitesse angulaire en régime permanent diminue continûment jusqu'à la valeur  $\omega_2$ , puis saute brutalement de la valeur  $\omega_2$  à la valeur  $\omega'_2 < \omega_2$ . Comment peut-on qualifier ce comportement ?

**II.B - Mise en équation**

II.B.1)

a) Exprimer la vitesse de la masse  $m$ , ainsi que la vitesse de la masse  $M$  à l'aide de  $\dot{X}$  et  $\dot{\theta}$  et des caractéristiques géométriques utiles.

b) Montrer que, moyennant certaines approximations que l'on précisera, l'énergie cinétique du dispositif peut s'écrire :

$$E_c = \frac{1}{2}(J + mR^2)\dot{\theta}^2 + \frac{1}{2}M\dot{X}^2.$$

II.B.2)

a) Exprimer l'allongement du ressort en fonction des paramètres  $X$  et  $\theta$ .

b) Parmi les efforts s'exerçant sur le système, citer ceux qui dérivent d'une énergie potentielle. Montrer que, moyennant certaines approximations et conventions que l'on précisera, l'énergie potentielle peut s'écrire :

$$E_p = \frac{1}{2}K(X + a - a \cos \theta)^2 - mgR\theta - MgX$$

II.B.3) On néglige toute forme de frottement.

- Établir et commenter le bilan énergétique du système constitué du solide  $\Sigma$  et des masses  $m$  et  $M$ .
- Combien le dispositif dispose-t-il de degrés de liberté cinématiquement indépendants ? Le bilan énergétique suffit-il à établir les équations du mouvement ?
- Quels sont les efforts qui s'exercent sur la masse  $M$  ?
- Moyennant certaines approximations que l'on précisera, montrer que le moment par rapport à l'axe  $\Delta = Oz$  des efforts s'exerçant sur le système constitué par le solide  $\Sigma$  et la masse  $m$  se réduit à  $M_{\Delta} = mgR - K a \sin \theta (X + a - a \cos \theta)$ .
- En précisant clairement les théorèmes utilisés et les systèmes choisis, établir les équations différentielles régissant le mouvement du dispositif.

II.B.4)

a) En tenant compte des frottements, on propose les équations différentielles suivantes :

$$\begin{cases} M\ddot{X} + f\dot{X} + KX = Ka(\cos \theta - 1) + Mg \\ (J + mR^2)\ddot{\theta} + \beta\dot{\theta} = mgR - Ka \sin \theta (X + a - a \cos \theta) \end{cases}$$

Quels sont les efforts de frottement qui conduisent à ces équations ?

- Le modèle ainsi envisagé est-il pleinement satisfaisant ?
- Réécrire les équations en introduisant les variables réduites suivantes dont on précisera les dimensions physiques :

$$\omega_0 = \sqrt{\frac{K}{M}} ; Q = \frac{M\omega_0}{f} ; \gamma = mgR.$$

## II.C - Étude grossière du mouvement

Le mouvement est complexe en raison du couplage entre la rotation de la poulie et les oscillations de la masse  $M$ . On envisage un mouvement simplifié pour lequel la rotation de la poulie est uniforme à la vitesse angulaire  $\omega$  ; on approche alors simplement  $\theta(t)$  par  $\theta \equiv \omega t$  ; on note  $t \rightarrow X(t)$  la loi horaire correspondante pour le mouvement de l'oscillateur, solution de la première équation différentielle pour une rotation uniforme imposée à la vitesse angulaire  $\omega$ .

II.C.1) Montrer que cette loi horaire peut se mettre sous la forme

$$X(t) = A \cos \omega t + B \sin \omega t + C + f(t)e^{-t/\tau}$$

Que représente physiquement le dernier terme ? Quelle est l'expression de  $\tau$  ?

II.C.2) Préciser les formes possibles de  $f(t)$  selon les valeurs de  $Q$ .

II.C.3) Déterminer les constantes  $A$ ,  $B$  et  $C$ .

II.C.4) Quelle est la loi horaire de l'oscillateur en régime forcé ?

**II.D - Amélioration de la description du mouvement de rotation**

II.D.1) On se propose de revenir au mouvement de rotation en régime forcé en introduisant, dans le second membre de la seconde équation, la loi horaire correspondant au régime forcé approché établie dans la question précédente, à la place de l'élongation exacte  $X(t)$ . On suppose le mouvement de rotation représenté par la somme d'un mouvement de rotation à la vitesse angulaire  $\omega$  et d'un mouvement correctif paramétré par la variable  $\alpha$  :

$$\theta(t) = \omega t + \alpha(t).$$

- a) Donner l'équation différentielle régissant l'évolution du terme correctif  $\alpha$ .
- b) Dans cette équation différentielle, on effectue les approximations suivantes : le terme correspondant au frottement fluide, ainsi que le terme correspondant au moment des efforts exercés par la bielle sur  $\Sigma$  sont évalués en ne tenant compte que de la rotation à la vitesse angulaire  $\omega$ . L'équation différentielle est alors de la forme

$$(J + mR^2)\ddot{\alpha} = \gamma - \beta\omega - \Gamma(t, \omega),$$

où  $\Gamma$  est une fonction périodique du temps de période égale à la période de rotation de  $\Sigma$  ; le terme correctif évoluant peu durant une période, on remplace  $\Gamma(t, \omega)$  par sa valeur moyenne sur une période, notée  $\bar{\Gamma}(\omega)$ . Donner l'expression de  $\bar{\Gamma}(\omega)$ .

- c) En prenant  $\alpha(0) = 0$  et  $\dot{\alpha}(0) = 0$ , donner la loi horaire décrivant le terme correctif.

## II.D.2)

- a) Que peut-on dire du mouvement lorsque  $\gamma - \beta\omega - \bar{\Gamma}(\omega) = 0$  ?
- b) Préciser les propriétés du mouvement lorsque, en outre, on a respectivement

$$\frac{d\bar{\Gamma}(\omega)}{d\omega} + \beta > 0, \quad \frac{d\bar{\Gamma}(\omega)}{d\omega} + \beta < 0.$$

## II.D.3)

- a) La figure 3 représente sur un même système d'axes, une droite représentative de  $\gamma - \beta\omega$  et trois courbes représentatives de  $\bar{\Gamma}(\omega)$  pour  $Q \in \{0, 5; 1; 2\}$ .

Commenter l'influence de  $Q$  sur l'allure des courbes.

- b) Pour chacune des valeurs de  $Q$  envisagées, déterminer graphiquement les points de fonctionnement du système et indiquer leur stabilité.

- c) Comment évoluent ces courbes lorsque l'on modifie la valeur de la masse  $m$  ?

## II.D.4)

- a) Le modèle ainsi développé permet-il de rendre compte des observations expérimentales indiquées dans la question II.A.3 ?

- b) Le comportement très particulier de ce dispositif est-il favorisé par un accroissement des frottements ?

---

••• FIN •••

---

Figure 3

