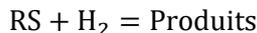


Exercice : Réaction d'hydrodésulfuration en réacteur ouvert

Soit la réaction d'hydrodésulfuration, supposée totale, qui se déroule dans un réacteur ouvert parfaitement agité isotherme et fonctionnant en continu :



La concentration en dihydrogène est grande devant celle du dérivé souffré noté RS, si bien que la vitesse de réaction s'écrit : $v = k[\text{RS}]^a$, où k est une constante de vitesse apparente, et a l'ordre partiel par rapport à RS.

Q1. À l'aide d'un bilan de matière sur le réactif RS, démontrer que $\frac{dn}{dt} = J_e - J_s - vV$, en notant n la quantité de matière de RS dans le réacteur, J_e et J_s les débits molaires respectifs de RS en entrée et en sortie de réacteur, et V le volume du réacteur.

Q2. Relier J_e et J_s aux débits volumiques en entrée et en sortie, notés D_{ve} et D_{vs} . On notera respectivement $[\text{RS}]_e$ et $[\text{RS}]_s$ les concentrations en RS en entrée et en sortie.

Q3. Le régime est stationnaire, et $D_{ve} = D_{vs} = D_v$. Simplifier l'équation de Q1.

Q4. Montrer que $\frac{V}{D_v}$ est homogène à une durée. On pose $\tau = \frac{V}{D_v}$. Que représente τ ?

Q5. Relier la vitesse de réaction v à $[\text{RS}]_e$, $[\text{RS}]_s$ et τ . En déduire sur quels paramètres on peut jouer pour modifier le taux de transformation de RS, réactif minoritaire.

Q6. Quelle est la relation entre la concentration $[\text{RS}]$ à l'intérieur du réacteur, et la concentration $[\text{RS}]_s$ en sortie ? Pourquoi ?

Q7. Ecrire la relation entre $[\text{RS}]_e$, $[\text{RS}]_s$, k , a et τ .

Q8. Des mesures effectuées à une température de 360 °C ont conduit aux résultats du tableau ci-dessous. On donne v à $[\text{RS}]_e = 30,0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

τ (en h)	1,2	2,1	2,8	3,9	5,0	9,0
$[\text{RS}]_s$ (en $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	17,3	13,3	11,2	9,0	7,5	4,7

Déterminer les valeurs de a et k .

Pb n°2 : D'après Centrale PSI 2024 PhCh2

À propos de la structure de la Terre

On considère que l'intérieur de la Terre est constitué d'une succession de couches de propriétés physiques différentes, telles que représentées à la figure 1 :

- au centre, le noyau forme 17 % du volume terrestre et se divise en :
 - la graine (ou le noyau interne), essentiellement constitué de fer solide,
 - le noyau externe, essentiellement constitué de fer liquide ;
- dans la partie intermédiaire, le manteau constitue 81 % du volume terrestre ;
- en surface, la croûte solide représente moins de 2 % du volume terrestre.

Le problème aborde divers phénomènes et modèles en relation avec cette structure.

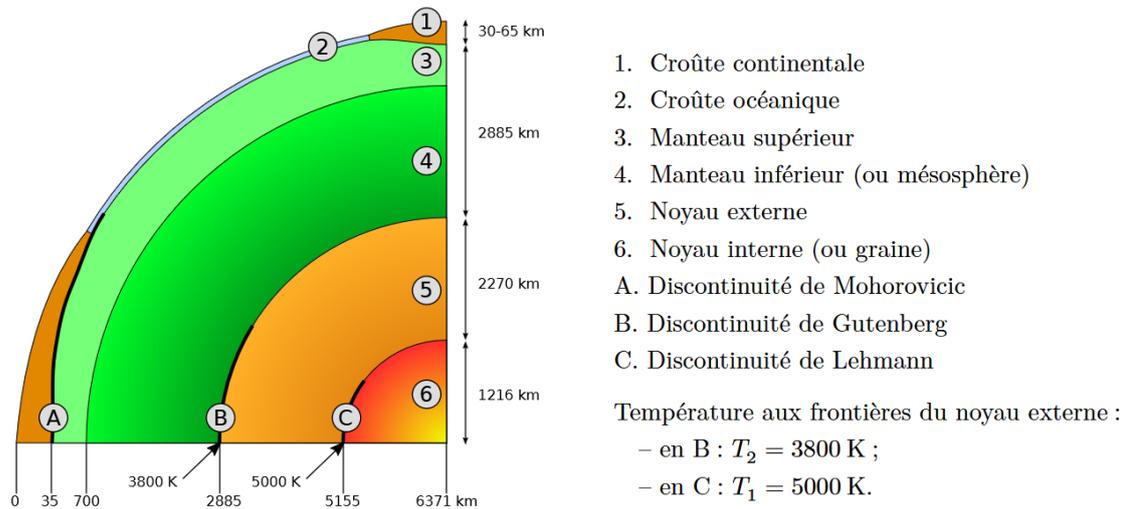


Figure 1 Structure de la Terre. D'après Wikipédia.

Certaines questions, peu ou pas guidées, demandent de l'initiative de la part du candidat. Leur énoncé est repéré par une barre en marge. Il est alors demandé d'expliquer clairement la démarche, les choix et de les illustrer, le cas échéant, par un schéma. Le barème valorise la prise d'initiative et tient compte du temps nécessaire à la résolution de ces questions.

On définit l'unité imaginaire i , nombre complexe tel que $i^2 = -1$.

Un formulaire et certaines données numériques, qui complètent celles de la figure 1, sont disponibles en fin d'énoncé.

I Des informations sur la structure de la Terre issues des ondes

Des informations sur la structure interne de la Terre sont obtenues par l'analyse des ondes sismiques qui s'y propagent suite aux grands séismes qui ont lieu dans la croûte solide. Ces ondes sont de natures variées :

- volumiques : elles peuvent alors être transversales (ondes S) ou longitudinales (ondes P) ;
- surfaciques : elles sont les plus destructrices et ne sont pas étudiées ici.

I.A – Modèles d'ondes longitudinales et transversales

I.A.1) Ondes longitudinales dans les fluides et solides homogènes

On considère une onde sonore se propageant de façon unidimensionnelle suivant un axe (Ox) dirigé par \vec{e}_x fixe dans un fluide homogène, de masse volumique μ_0 et de pression P_0 à l'équilibre. Les grandeurs caractéristiques du fluide ne dépendent que de la position x et du temps t . Lors du passage de cette onde, le fluide subit une petite perturbation locale.

On se place dans le cadre de l'approximation acoustique. La masse volumique s'écrit $\mu(x, t) = \mu_0 + \mu_1(x, t)$, la pression $P(x, t) = P_0 + P_1(x, t)$ et la vitesse $\vec{v}(x, t) = v_1(x, t) \vec{e}_x$. Les grandeurs $\mu_1(x, t)$, $P_1(x, t)$ et $v_1(x, t)$, associées à l'onde, sont des infiniment petits du premier ordre.

L'accélération d'une particule de fluide est donnée par la dérivée particulaire $\frac{D\vec{v}}{Dt} = \frac{\partial \vec{v}}{\partial t} + (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\text{grad}}) \vec{v}$. Les effets de la viscosité et de la pesanteur sont négligés et le référentiel d'étude est galiléen. L'évolution du fluide est supposée isentropique et on note $\chi_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_s \approx \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_s$ son coefficient de compressibilité isentropique, où V est le volume d'une particule de fluide.

Q 1. On rappelle que l'équation locale de conservation de la masse s'écrit $\partial \mu / \partial t + \text{div}(\mu \vec{v}) = 0$. En la linéarisant par rapport aux variables μ et v_1 dans le cadre de l'approximation acoustique, établir l'équation aux dérivées partielles liant les variations temporelles de $\mu_1(x, t)$ aux variations spatiales de $v_1(x, t)$.

- Q 2.** Écrire la projection sur \vec{e}_x du principe fondamental de la dynamique appliqué à une particule de fluide. Toujours dans le cadre de l'approximation acoustique, la linéariser par rapport à la vitesse et à la surpression.
- Q 3.** Établir une relation linéaire entre $P_1(x, t)$ et $\mu_1(x, t)$.
- Q 4.** En déduire l'équation aux dérivées partielles, de propagation, satisfaite par $P_1(x, t)$ et expliciter l'expression de la célérité c des ondes longitudinales de pression dans le fluide.
- Q 5.** Déterminer l'expression de la célérité c_1 de ces ondes dans l'air (assimilé à un gaz parfait) en fonction de sa température T_0 , de son rapport γ entre capacités thermiques à pression et volume constants, de sa masse molaire moyenne M_{air} et de la constante des gaz parfaits R . Faire l'application numérique pour $T_0 = 293 \text{ K}$, $\gamma = 1,40$, $M_{\text{air}} = 29,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $R = 8,31 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- Q 6.** Déterminer à présent la célérité c_2 de ces ondes dans l'eau liquide à 293 K avec $\chi_s = 4,90 \times 10^{-10} \text{ Pa}^{-1}$ et $\mu_0 = 1,00 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

La théorie précédente s'étend aux ondes longitudinales dans les solides isotropes dans le cadre de l'élasticité linéaire. On considère un barreau solide cylindrique d'axe (Ox) , de volume V constant, de longueur ℓ et de section Σ . On définit pour ce barreau :

- la force par unité de surface, dite contrainte mécanique interne (T_c en Pa), qui est l'analogue de $-P_1$;
- le module d'Young E du matériau tel que $\frac{1}{E} = \frac{1}{\ell} \left(\frac{\partial \ell}{\partial T_c} \right)_S$.

- Q 7.** En déduire l'expression de la célérité c_ℓ des ondes longitudinales de compression-dilatation dans le barreau en fonction de E et de la masse volumique μ . La calculer pour le fer à 293 K et sous pression atmosphérique sachant que, dans ces conditions, $E = 196 \text{ GPa}$ et $\mu_{\text{Fe}} = 7,87 \times 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.
- Q 8.** Proposer une interprétation physique pour les différences observées entre les célérités des ondes longitudinales c_1 , c_2 et c_ℓ .

I.A.2) Ondes transversales dans un solide homogène

On étudie ici les ondes élastiques de déformation transverse se propageant suivant l'axe (Ox) d'un solide cristallin réduit à deux dimensions dans un plan (Oxz) , comme représenté à la figure 2. On considère les vibrations élastiques transversales de plans atomiques parallèles supposés identiques et de masse m . On note d la distance suivant l'axe (Ox) entre deux plans atomiques successifs. On suppose qu'au passage de l'onde transversale, chaque plan se déplace en bloc dans la direction (Oz) . On note alors ξ_n l'écart du plan de rang n à sa position d'équilibre.

On admet, pour simplifier, que le plan de rang n est soumis uniquement aux forces de rappel élastique de la part de chacun de ses deux plans plus proches voisins. La force exercée par le plan de rang $n + 1$ sur le plan de rang n est ainsi de la forme : $\vec{F}_{n+1 \rightarrow n} = C(\xi_{n+1}(t) - \xi_n(t)) \vec{e}_z$.

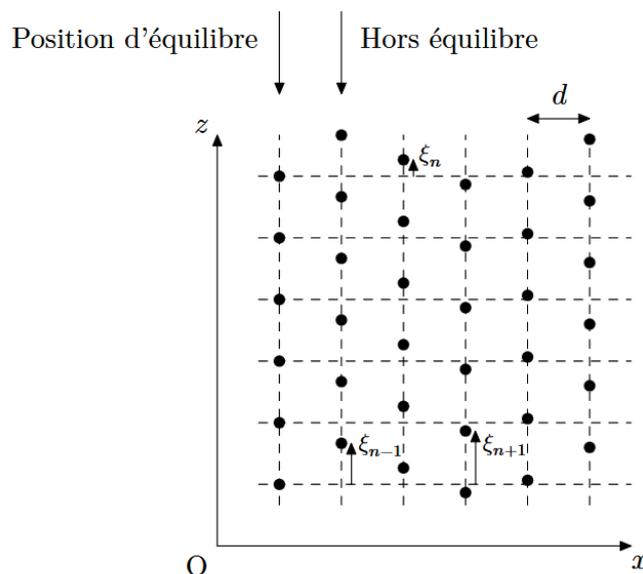


Figure 2 Représentation schématique des déplacements atomiques.

Q 9. Établir l'équation différentielle régissant l'évolution temporelle du déplacement du plan de rang n en fonction notamment de $\xi_{n-1}(t)$, $\xi_{n+1}(t)$ et $\xi_n(t)$.

On cherche des solutions de la forme $\xi_n(t) = \underline{A} \exp(i(nkd - \omega t))$ en notation complexe où k est une constante réelle, ω une constante réelle strictement positive et \underline{A} une constante complexe non nulle. $\vec{k} = k \vec{e}_z$ est le vecteur d'onde et ω la pulsation temporelle.

Q 10. Obtenir la relation de dispersion entre k et ω . L'écrire sous la forme $\omega = f(k, d, \omega_0)$ avec $\omega_0 = \sqrt{C/m}$.

Q 11. Tracer l'allure de la courbe donnant ω en fonction de k pour $k \in]-\pi/d, \pi/d[$. Montrer que le cristal se comporte comme un filtre passe-bas dont on déterminera la pulsation de coupure ω_c .

La vitesse de phase est définie par $v_\varphi = \frac{\omega}{k}$, et la vitesse de groupe par $v_g = \frac{d\omega}{dk}$.

Q 12. Établir les expressions littérales de la vitesse de phase v_φ et de la vitesse de groupe v_g en fonction de k , ω_0 et d pour $k \in]0, \pi/d[$.

On se place à présent dans le cadre de l'approximation des milieux continus où la longueur d'onde λ des ondes transversales est très grande devant d .

Q 13. Montrer qu'alors v_g et v_φ tendent vers la même expression. Cette expression commune est la célérité c_t des ondes transversales dans le cadre de cette approximation. Exprimer c_t en fonction de d, C et m .

La célérité c_t peut également être explicitée dans le cadre de la théorie de l'élasticité linéaire selon la relation $c_t = \sqrt{L/\mu}$ où interviennent des grandeurs macroscopiques du solide : son module de cisaillement $L \approx 0,4E$ (en Pa) et sa masse volumique μ .

Q 14. Calculer c_t pour le fer à 293 K et à pression atmosphérique.

I.B – Ondes P et S dans la Terre et modèle PREM

Les ondes de volume dans la Terre, modélisée comme un milieu tridimensionnel élastique linéaire, sont de deux types :

- les ondes P de compression-dilatation de nature longitudinale. Elles peuvent se propager dans les milieux solides et fluides. Leur vitesse est donnée par $v_P = \sqrt{(K + 4L/3)/\mu}$ où μ est la masse volumique et K et L sont deux coefficients positifs appelés respectivement module d'incompressibilité et module de cisaillement (exprimés en Pa). Ces trois grandeurs sont caractéristiques du milieu traversé. Le module de cisaillement est généralement considéré comme nul dans les fluides où il est négligeable devant le module d'incompressibilité ;
- les ondes S de cisaillement. Elles ne se propagent effectivement que dans les solides. Leur vitesse est donnée par $v_S = \sqrt{L/\mu}$.

L'analyse de temps de parcours des ondes P et S, enregistrées en différents points du globe après de grands séismes, a permis de calibrer un modèle radial de la Terre dit modèle PREM (Preliminary Reference Earth Model). Il permet notamment de préciser, en fonction de la distance au centre de la Terre, les vitesses v_P et v_S et la masse volumique μ .

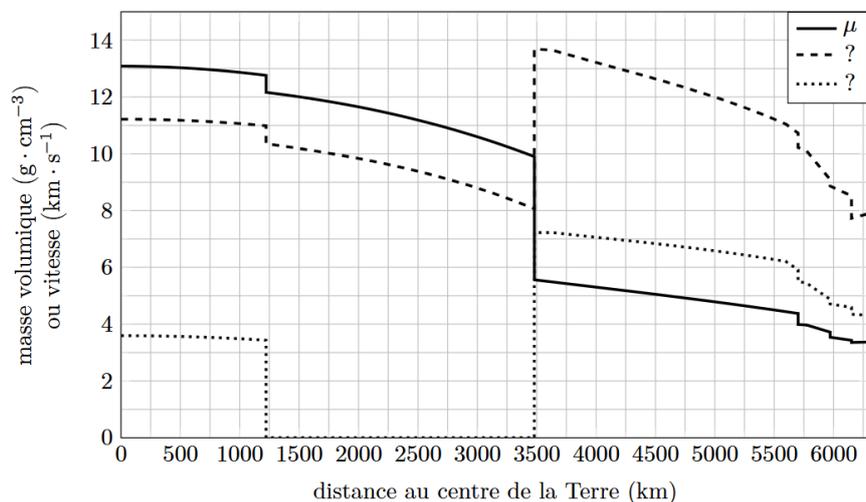


Figure 3
Profils de la masse volumique et des vitesses des ondes P et S dans le modèle PREM

Q 15. En explicitant la démarche, attribuer aux vitesses des ondes P et S les profils en tirets ou en pointillés de la figure 3. Discuter la cohérence de cette figure avec la structure interne de la Terre décrite dans l'introduction du sujet.

II Étude d'un modèle gravimétrique de la Terre

II.A – Préliminaire : l'analogie électrostatique-gravitation

Q 16. En utilisant l'analogie entre le champ électrostatique et le champ gravitationnel, montrer que ce dernier, noté $\vec{\mathcal{G}}$, vérifie l'équation locale $\text{div } \vec{\mathcal{G}} = -4\pi G\mu$ où G est la constante universelle de gravitation et μ la masse volumique locale. En déduire l'énoncé du théorème de Gauss de la gravitation (analogue du théorème de Gauss de l'électromagnétisme).

II.B – Un premier modèle gravimétrique fruste de la Terre

Dans ce premier modèle, on assimile la Terre à une boule T_h de centre O , de rayon R_T et de masse M_T uniformément répartie en volume. Celle-ci est à l'origine d'un champ gravitationnel noté $\vec{\mathcal{G}}_{T_h}$. On note μ_0 la masse volumique moyenne de la Terre (qui s'identifie ici à la masse volumique en chacun de ses points).

Q 17. Déterminer le champ gravitationnel $\vec{\mathcal{G}}_{T_h}$ en tout point de l'espace en introduisant un système de coordonnées adapté.

Q 18. Tracer sa norme en fonction de la distance r au centre O .

Q 19. Calculer sa valeur \mathcal{G}_0 à la surface de la Terre.

II.C – Un second modèle gravimétrique (noyau + manteau) de la Terre

Le modèle précédent est fruste puisqu'il ne tient pas assez compte de la structure interne de la Terre. On rencontre dans la littérature un second modèle, où la Terre est toujours assimilée à une boule de centre O et de rayon R_T avec une répartition de masse à symétrie sphérique de centre O ; mais cette répartition est cette fois-ci inhomogène de sorte que la norme \mathcal{G}_T du champ gravitationnel interne en fonction de la distance r au centre O présente l'allure précisée à la figure 4.

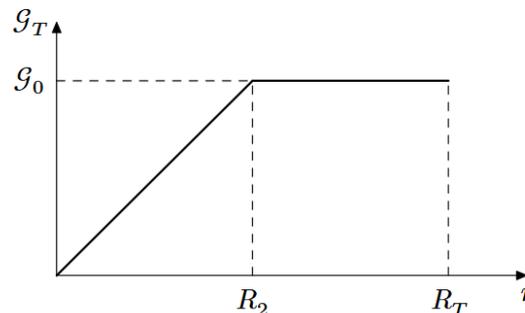


Figure 4 Champ de gravitation terrestre à l'intérieur de la Terre pour un modèle (noyau + manteau).

On distingue deux parties dans ce modèle (noyau + manteau) : la discontinuité de Gutenberg définie à la figure 1 correspond à la distance $r = R_2$.

On note toujours μ_0 la masse volumique moyenne de la Terre.

Q 20. Justifier que la valeur de \mathcal{G}_0 à la surface de la Terre dans le cadre de ce modèle est inchangée par rapport à celle évaluée à la question Q 19.

Q 21. Déterminer la distribution de masse volumique $\mu(r)$ pour la Terre dans ce modèle. L'exprimer en fonction de R_T , R_2 et μ_0 dans le noyau et en fonction de R_T , M_T et r dans le manteau.

Q 22. Tracer l'allure de cette distribution de masse volumique $\mu(r)$ en précisant les valeurs numériques remarquables. Discuter les similitudes et les différences de ce modèle avec le profil de masse volumique donné par le modèle PREM sur la figure 3.

Formulaire

Le gradient en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\overrightarrow{\text{grad}} \xi = \frac{\partial \xi}{\partial r} \vec{e}_r + \frac{1}{r} \frac{\partial \xi}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial \xi}{\partial \varphi} \vec{e}_\varphi$$

La divergence en coordonnées sphériques s'écrit :

$$\text{div } \vec{a} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial (r^2 a_r)}{\partial r} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial (a_\theta \sin \theta)}{\partial \theta} + \frac{1}{r \sin \theta} \frac{\partial (a_\varphi)}{\partial \varphi}$$

Données

Constante universelle de gravitation	$G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$
Rayon de la Terre	$R_T = 6371 \text{ km}$
Masse de la Terre	$M_T = 5,972 \times 10^{24} \text{ kg}$

Problème 2 : Electrolyse de l'eau**Données à 298 K :**

Enthalpies standard de formation :

	O ₂ (gaz)	H ₂ O(liq)	H ₂ (gaz)
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	0	-285,5	0

Potentiels redox standard en V, à 298 K :

	Cl ₂ /Cl ⁻	Na ⁺ /Na	O ₂ /H ₂ O	H ⁺ /H ₂
E° (V)	1,36	-2,71	1,23	0

Surpotentiels seuils sur électrode de platine :

	Cl ₂ /Cl ⁻	O ₂ /H ₂ O	H ⁺ /H ₂
η_a (V)	0,08	0,77	
η_c (V)			-0,07

Masses molaires (en g · mol⁻¹) : M(Na) = 23,0 et M(Cl) = 35,5 .

Charge par mole de charges élémentaires : 1 Faraday = $\mathcal{F} = 96\,500 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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

$RT \ln(10) / \mathcal{F} = 0,06 \text{ V}$.

La récupération d'eau de pluie dans des bacs de stockage permet de nombreuses utilisations : arrosage, alimentation des chasses d'eau et lave-linge entre autres.

Dans l'agriculture, on l'utilise également pour le bétail au prix d'un traitement de désinfection par production de dichlore, qui peut être réalisé par électrolyse.

On considère tout d'abord l'électrolyse de l'eau pure à $T = 298 \text{ K}$, avec deux électrodes de platine, sous l'action d'une différence de potentiel U , permettant de recueillir du dioxygène et du dihydrogène gazeux.

On donne le schéma de principe de la cellule d'électrolyse (**figure 10**).

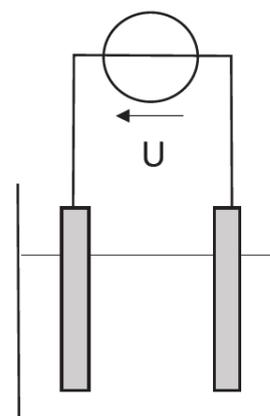


Figure 10 - Cellule d'électrolyse

- Q34.** Préciser les demi-réactions électroniques qui se produisent lors de l'électrolyse de l'eau pure et en donner le bilan (pour une unité stœchiométrique d'eau). On précise que le platine des électrodes ne participe à aucune réaction.
- Q35.** Calculer la constante d'équilibre K^0 de l'équation bilan ainsi que l'enthalpie libre standard de réaction $\Delta_r G^\circ$ à la température $T = 298\text{K}$.
- Q36.** Déterminer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction à $T = 298\text{K}$. Est-il préférable de pratiquer cette électrolyse à haute température ou à basse température ? Justifier.
- Q37.** Reproduire le schéma de la **figure 10** sur votre copie et faire apparaître le sens de circulation du courant et des électrons, les noms des électrodes et le sens de circulation des ions dans la solution.
- Q38.** En considérant uniquement l'aspect thermodynamique, quelle tension minimale U_{\min} doit être appliquée pour que l'électrolyse démarre ? On suppose $p(\text{H}_2) = p(\text{O}_2) = 1\text{ bar}$.
- Q39.** On constate qu'en réalité il faut appliquer une différence de potentiel supérieure à $U_{\text{cin}} = 2,07\text{ V}$ afin d'observer une réaction sur des électrodes de platine, en raison de l'aspect cinétique de la réaction. On propose en **figure 11** les courbes intensité-potentiel relatives à l'électrolyse. Identifier les courbes et justifier la valeur de U_{cin} par un calcul.

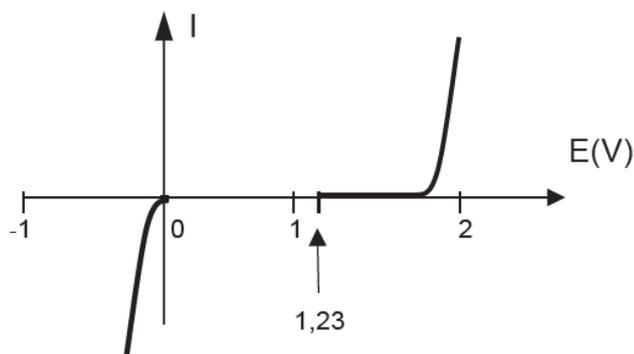


Figure 11 - Courbes intensité-potentiel pour l'électrolyse de l'eau

- Q40.** En réalisant expérimentalement cette manipulation, on constate que le courant circulant est extrêmement faible. Pourquoi ?
- Q41.** Pour traiter cette eau, on ajoute du chlorure de sodium $\text{Na}^+ + \text{Cl}^-$ à raison de 100 g par m^3 de solution. On considère $p(\text{Cl}_2) = 1\text{ bar}$. Les demi-réactions électroniques sont-elles modifiées ? Pourquoi ? Écrire la réaction d'oxydo-réduction correspondante.
- Q42.** L'intensité du courant circulant dans l'électrolyseur vaut $I = 10\text{ A}$. Quel volume de solution peut-on traiter par heure ?
- Q43.** Le dichlore se décompose au contact de l'eau en acide hypochloreux HClO et en acide chlorhydrique. Écrire le bilan de cette réaction. Cette réaction est-elle une réaction acido-basique ou une réaction redox ? Justifier.