

## Exercice : Réaction d'hydrodésulfuration en réacteur ouvert

**Q1.** On procède à un bilan de matière dans le réacteur entre  $t$  et  $t + dt$  :

Le nombre de moles de RS dans le réacteur à  $t + dt$  est égal à :

nombre de moles de RS dans le réacteur à  $t$  + le nb de moles de RS qui entrent entre  $t$  et  $t + dt$  - le nb de moles de RS qui entrent entre  $t$  et  $t + dt$  - le nb de moles qui ont réagi entre  $t$  et  $t + dt$ . Soit :

$$n(t + dt) = n(t) + J_e dt - J_s dt - \xi dt, \text{ avec } \xi = vV, \text{ ce qui donne bien } \frac{dn}{dt} = J_e - J_s - vV$$

**Q2.** Les débits molaires et volumiques sont liés entre eux par les concentrations :  $J_e = [RS]_e D_{ve}$  et  $J_s = [RS]_s D_{vs}$ .

**Q3.** Le régime étant stationnaire,  $\frac{dn}{dt} = 0$ , d'où  $[RS]_e D_{ve} - [RS]_s D_{vs} = vV$ , puis en simplifiant par  $D_v$ ,

$$[RS]_s = [RS]_e - \frac{vV}{D_v}$$

**Q4.**  $\tau$  est le temps de passage dans le réacteur, puisque le rapport du volume du réacteur (en  $m^3$ ) sur le débit volumique (en  $m^3 \cdot s^{-1}$ ).

**Q5.** D'après Q3,  $v = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau}$ . Le taux de transformation est  $\alpha = 1 - \frac{[RS]_s}{[RS]_e}$ . Ainsi, le taux de transformation est grand lorsque  $[RS]_s$  est nettement inférieur à  $[RS]_e$ . Pour une réaction donnée, de vitesse  $v$  donnée, on peut améliorer le taux de conversion en rendant  $\tau$  le plus grand possible. Pour cela, on peut choisir un débit volumique faible, ou un volume de réacteur grand.

**Q6.**  $[RS]_s = [RS]$  car le réacteur est supposé parfaitement agité.

**Q7.** D'après Q5,  $k[RS]_s^a = \frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau}$ .

**Q8.** La relation précédente peut encore s'écrire :  $\log\left(\frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau}\right) = a \log([RS]_s) + \log(k)$ , ou encore

En traçant  $\log\left(\frac{[RS]_e - [RS]_s}{\tau}\right)$  en fonction de  $\log([RS]_s)$ , on doit obtenir une droite, et son coefficient directeur donnera la valeur de  $a$ .

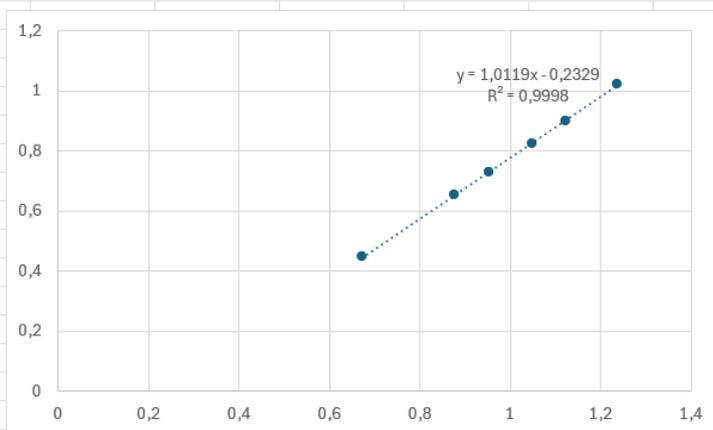
La figure ci-contre montre que les points sont bien alignés, et on obtient

$$a = 1.$$

L'ordonnée à l'origine est  $\log(k)$ , d'où

$$k = 10^{-0,23} = 0,58 \text{ h}^{-1}.$$

tau	1,2	2,1	2,8	3,9	5	9
[RS] <sub>e</sub>	30	30	30	30	30	30
[RS] <sub>s</sub>	17,3	13,3	11,2	9	7,5	4,7
[RS] <sub>e</sub> - [RS] <sub>s</sub>	12,7	16,7	18,8	21	22,5	25,3
log([RS] <sub>s</sub> )	1,2380461	1,12385164	1,04921802	0,95424251	0,87506126	0,67209786
log([RS] <sub>e</sub> - [RS] <sub>s</sub> ) - log(tau)	1,02462247	0,90049718	0,82699982	0,73115469	0,65321251	0,44887801



## Pb n°1 : Centrale PSI 2024 PhCh2

**Q1.** Cf cours :  $\mu_0 \frac{\partial v_1}{\partial x} + \frac{\partial \mu_1}{\partial t}$

**Q2.** Le principe fondamental de la dynamique, appliqué à une particule de fluide dans le référentiel terrestre, supposé galiléen, s'écrit :  $\mu d\tau \left( \frac{\partial \vec{v}_1}{\partial t} + (\vec{v}_1 \cdot \nabla) \vec{v}_1 \right) = - \overrightarrow{grad} P_1 d\tau$ .

Sa projection sur  $\vec{e}_x$  donne, après linéarisation et simplification (cf cours),  $\mu_0 \left( \frac{\partial v_1}{\partial t} \right) = - \frac{\partial p_1}{\partial x}$ .

**Q3.** L'expression du coefficient de compressibilité isentropique conduit à  $\mu_1 = \mu_0 \chi_s P_1$ .

**Q4.** Cf cours, on obtient  $\frac{\partial^2 P_1}{\partial x^2} - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P_1}{\partial t^2} = 0$ , avec  $c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \chi_s}}$ .

**Q5.** Cf cours.  $c_1 = \sqrt{\frac{\gamma R T_0}{M_{air}}}$ . App.Num.  $c_1 = \sqrt{\frac{1,40 \times 8,31 \times 293}{29,0 \cdot 10^{-3}}} = 343 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

**Q6.**  $c_2 = \sqrt{\frac{1}{1000 \cdot 4,90 \cdot 10^{-10}}} = 1,43 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Q7.**  $\chi_s$  correspond à  $\frac{1}{E}$ , d'où  $c_\ell = \sqrt{\frac{E}{\mu}}$ . Numériquement,  $c_\ell = \sqrt{\frac{196 \cdot 10^9}{7870}} = 4,99 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ .

**Q8.** On constate que  $c_\ell > c_2 > c_1$ , ce qui est logique car un solide est moins compressible (donc plus « raide ») qu'un liquide, lui-même moins compressible qu'un gaz. Et cet effet l'emporte largement sur la masse volumique.

**Q9.** On isole le plan atomique de rang  $n$ , dont la masse est  $m$ , dans le référentiel terrestre, supposé galiléen. On lui applique le théorème de la résultante dynamique :

$$m \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} \vec{e}_z = C(\xi_{n+1} - \xi_n) \vec{e}_z + C(\xi_{n-1} - \xi_n) \vec{e}_z$$

D'où, en projetant,  $m \frac{d^2 \xi_n}{dt^2} + 2C \xi_n = C(\xi_{n+1} + \xi_{n-1})$ .

**Q10.** On remplace dans l'équation de la question précédente, d'où après simplification par  $Ae^{-i\omega t}$  :

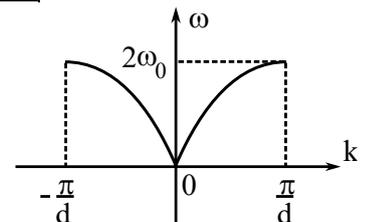
$$-m\omega^2 e^{inkd} + 2C e^{inkd} = C(e^{i(n+1)kd} + e^{i(n-1)kd})$$

On simplifie à présent par  $e^{inkd}$  :

$$-m\omega^2 + 2C = C(e^{ikd} + e^{-ikd})$$

C'est-à-dire  $\omega^2 = \frac{C}{m} (2 - 2 \cos(kd))$ , soit  $\omega^2 = 4\omega_0^2 \left( \sin^2 \left( \frac{kd}{2} \right) \right)$ , d'où  $\omega = 2\omega_0 \left| \sin \left( \frac{kd}{2} \right) \right|$ .

**Q11.** La courbe est donnée ci-contre. On y voit que la pulsation est bornée : elle ne peut pas dépasser  $2\omega_0$ , d'où le caractère passe-bas et la pulsation de coupure :  $\omega_c = 2\omega_0$ .



**Q12.** Pour  $k \in ]0, \pi/d[$ , la relation de dispersion s'écrit  $\omega = 2\omega_0 \sin \left( \frac{kd}{2} \right)$ , donc la

vitesse de phase est  $v_\varphi = \frac{2\omega_0}{k} \sin \left( \frac{kd}{2} \right)$

Et la vitesse de groupe est  $v_g = 2\omega_0 \frac{d}{2} \cos \left( \frac{kd}{2} \right) = \omega_0 d \cos \left( \frac{kd}{2} \right)$ .

**Q13.** Si  $\lambda \gg d$ , alors  $kd \ll 1$ , donc, à l'ordre 1 en  $\frac{kd}{2}$ ,  $v_\varphi \approx \frac{2\omega_0 kd}{k \cdot 2} = \omega_0 d$ , et puisque le cosinus est égal à 1 à l'ordre

1 en  $\frac{kd}{2}$ , on obtient aussi  $v_g \approx \omega_0 d$ . Ainsi,  $c_t = \omega_0 d = d \sqrt{\frac{C}{m}}$ .

**Q14.**  $c_t = \sqrt{\frac{0,4E}{\mu}} = \sqrt{\frac{0,4 \times 196 \cdot 10^9}{7870}} = 3,16 \cdot 10^3 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$

**Q15.** Les petits pointillés (petits points) correspondent aux vitesses des ondes S, car la valeur tombe à 0 dans les phases liquides.

Donc les gros pointillés (tirets) correspondent aux vitesses des ondes P. On voit bien qu'à 3500 km du centre de la Terre, quand la masse volumique  $\mu$  chute brutalement, la vitesse des ondes P remonte brutalement.

On a donc un solide au centre de la Terre, jusqu'à 1240 km, puis un liquide de 1240 3500 km (et alors  $L$  devient nul et

$v_s$  tend vers 0, pendant que  $v_p$  tend vers  $\sqrt{\frac{K}{\mu}}$ .

Le fait que  $\mu$  chute fortement est compensé, et même dépassé par le fait que  $L$  chute très fortement.

Puis on a un solide au-delà de 3500 km, et  $\mu$  chute fortement, tandis que  $L$  augmente fortement, donc  $v_p$  et  $v_s$  augmentent fortement.

**Q16.** Avec l'analogie entre l'électrostatique et la gravitation, l'équation de Maxwell-Gauss  $div \vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$  devient  $div \vec{g} = -4\pi G\mu$ , puisque  $\frac{1}{4\pi\epsilon_0}$  est l'équivalent de  $-G$ , que  $\rho$  est l'équivalent de  $\mu$ , et  $\vec{E}$  est l'équivalent de  $\vec{g}$ .

Le théorème de Gauss gravitationnel est donc  $\oint_S \vec{g} \cdot \vec{dS} = -4\pi G M_{int}$ , où  $M_{int}$  est la masse contenue dans le volume délimité par la surface fermée  $S$ .

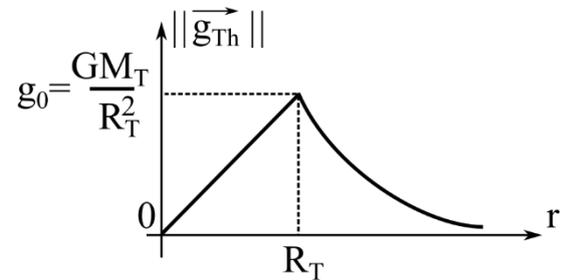
**Q17.** Calcul fait en cours : on se place en coordonnées sphérique. Et, conformément à la suite du problème, on note  $g_T$  la norme de  $\vec{g}_T$ , d'où  $\vec{g}_T = -g_T \vec{e}_r$

- Pour  $r \leq R_T$ ,  $-4\pi r^2 g_{Th} = -4\pi G \frac{4}{3} \pi r^3 \mu_0$ , d'où  $\vec{g}_{Th} = -\frac{4\pi G \mu_0}{3} r \vec{e}_r = -\frac{GM_T}{R_T^3} r \vec{e}_r$
- Pour  $r \geq R_T$ ,  $-4\pi r^2 g_{Th} = -4\pi G \frac{4}{3} \pi R_T^3 \mu_0$ , d'où  $\vec{g}_{Th} = -\frac{4\pi G \mu_0 R_T^3}{3 r^2} \vec{e}_r = -\frac{GM_T}{r^2} \vec{e}_r$ .

**Q18.** La figure est tracée ci-contre.

**Q19.** À la surface de la Terre, on obtient

$$g_0 = \left| \vec{g}_{Th}(0) \right| = \frac{GM_T}{R_T^2} = \frac{6,67 \cdot 10^{-11} \times 5,972 \cdot 10^{24}}{(6,371 \cdot 10^6)^2} = \boxed{9,81 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}}$$



**Q20.** D'après le théorème de Gauss gravitationnel, quand on cherche le champ gravitationnel à l'extérieur d'une boule, peu importe la façon dont la masse est répartie dans la boule, seule la masse intérieure

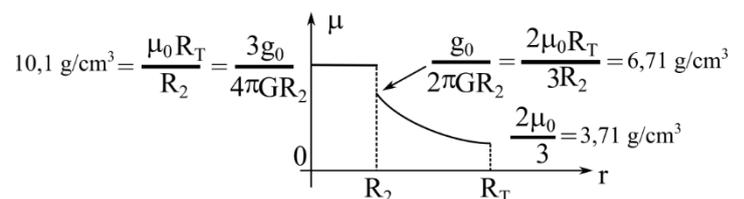
compte. Du moment que la répartition de masse est à symétrie sphérique, le champ gravitationnel est radial, et sa norme ne dépend que de la masse totale située à l'intérieur de la sphère de Gauss.

**Q21.** Il vaut mieux ici utiliser des équations locales que des équations intégrales.

- Pour  $r \leq R_2$ , l'équation  $div \vec{g} = -4\pi G\mu$  s'écrit, grâce au formulaire fourni, et au fait que la distribution de masses soit à symétrie sphérique :  $\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 (-g_T))}{dr} = -4\pi G \mu(r)$ . Or, dans cette zone, la loi  $g_T(r)$  est linéaire, et s'écrit :  $g_T(r) = \frac{g_0 r}{R_2}$ . Il vient  $\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 (\frac{g_0 r}{R_2}))}{dr} = 4\pi G \mu(r)$ , c'est-à-dire  $\frac{1}{r^2} \frac{d(\frac{g_0 r^3}{R_2})}{dr} = 4\pi G \mu(r)$ , d'où  $\frac{3g_0}{R_2} = 4\pi G \mu(r)$ , puis  $\mu(r) = \frac{3g_0}{4\pi G R_2}$ . Et en fonction des données souhaitées ;  $\mu(r) = \frac{\mu_0 R_T}{R_2}$ .
- Pour  $R_2 \leq r \leq R_T$ , l'équation  $div \vec{g} = -4\pi G\mu$  s'écrit  $\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 (-g_T))}{dr} = -4\pi G \mu(r)$ . Or, dans cette zone, la loi  $g_T(r)$  est constante, et s'écrit :  $g_T(r) = g_0$ . Il vient  $\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 g_0)}{dr} = 4\pi G \mu(r)$ , c'est-à-dire  $\frac{2g_0}{r} = 4\pi G \mu(r)$ , d'où  $\frac{3g_0}{R_2} = 4\pi G \mu(r)$ , puis  $\mu(r) = \frac{g_0}{2\pi G r} = \frac{2}{3} \frac{\mu_0 R_T}{r}$ . Et en fonction des données souhaitées  $\mu(r) = \frac{M_T}{2\pi r R_T^2}$ .

**Q22.** La courbe est donnée ci-contre.

On retrouve une vague allure de la courbe en trait gras de la figure 3, mais pas vraiment la façon dont  $\mu$  varie avec  $r$ . Seul le saut vertical est bien restitué.



**Problème 2 : Electrolyse de l'eau CCINP MP 2023**

**Q34.** A l'anode, oxydation de l'eau en dioxygène :  $\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + 2e^- + 2\text{H}^+$

A la cathode, réduction de l'eau (et ses ions) en dihydrogène :  $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2(g)$ .

Le bilan est donc  $\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{2}\text{O}_2(g) + \text{H}_2(g)$

**Q35.** La constante de la réaction est  $K^0 = 10^{\left(\frac{2 \times (E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 - E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^0)}{0,06}\right)} = 10^{\left(-\frac{2,46}{0,06}\right)} = 1,0 \cdot 10^{-41}$ .

Et  $\Delta_r G^0 = -RT \ln(K^0) = 234 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

**Q36.** On utilise la loi de Hess :  $\Delta_r H^0 = -\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}) = 285,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ . La réaction est donc endothermique. En conséquence (et du fait de la loi de Van't Hoff), la constante d'équilibre  $K^0$  est fonction croissante de la température. Il est donc préférable d'effectuer l'électrolyse à haute température.

**Q37.** Voir schéma ci-contre

**Q38.** D'un point de vue strictement thermodynamique, la tension à appliquer correspond à la différence entre les deux potentiels de Nernst : comme l'influence du pH disparaît quand on fait le calcul de la différence,

$$U_{\min} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2}^0 - E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 1,23 \text{ V}$$

**Q39.** La courbe anodique est celle de droite, la courbe cathodique celle de gauche.

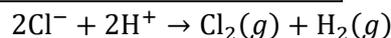
A l'aide des surpotentiels fournis dans l'énoncé, on obtient :

$$U_{\text{cin}} = 1,23 + 0,77 - 0 - (-0,07) = 2,07 \text{ V}.$$

**Q40.** Le courant est très faible car l'eau pure ne conduit que très peu le courant, la résistance électrique de l'électrolyte est trop élevée.

**Q41.** Oui, à l'anode, on va observer l'oxydation des ions chlorure en dichlore :  $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + e^-$ .

En effet, du point de vue thermodynamique, les ions chlorure devraient s'oxyder pour un potentiel supérieur à celui qui permet d'oxyder l'eau, mais du fait des surpotentiels au démarrage, les ions chlorure s'oxydent avant l'eau, en effet,  $1,36 + 0,08 \times \log(585) + 0,08 = 1,61 < 1,23 + 0,77 = 2,0 \text{ V}$ , car  $[\text{Cl}^-] = \frac{100 \cdot 10^{-3}}{58,5}$



**Q42.** Pour une intensité de courant  $I$ , la charge qui circule dans l'électrolyseur pendant  $dt$  est  $\delta q = I dt$ . Et pendant cette même durée, l'avancement de la demi-réaction d'oxydation avance de  $d\xi$ , d'où  $\delta q = F d\xi$ , et la masse d'ions  $\text{Cl}^-$  qui disparaît est  $\delta m_{\text{Cl}} = M_{\text{Cl}} d\xi$ . En réunissant tous ces résultats, on obtient  $\delta m_{\text{Cl}} = \frac{M_{\text{Cl}} I dt}{F}$ . Et si le courant est maintenu constant, pour une durée  $\Delta t$ ,  $m_{\text{Cl}} = \frac{M_{\text{Cl}} I \Delta t}{F}$

Or, en notant  $c$  la concentration massique de la solution de chlorure de sodium, la masse de molécules de NaCl qui ont été introduites dans un volume  $V$  de la solution est  $m = cV$ , et la masse de chlore :  $m_{\text{Cl}} = \frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}}} cV$ .

On égalise les deux masses de chlore :  $\frac{M_{\text{Cl}}}{M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}}} cV = \frac{M_{\text{Cl}} I \Delta t}{F}$ .

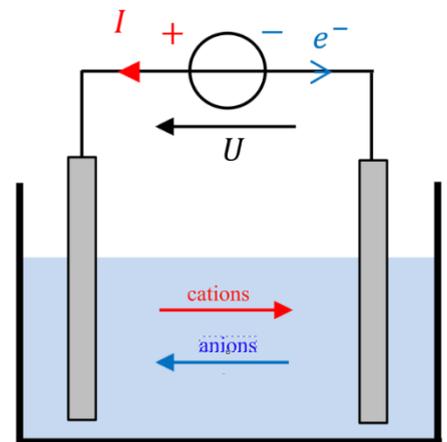
Il vient  $V = \frac{I \Delta t}{Fc} (M_{\text{Na}} + M_{\text{Cl}})$ . Numériquement,  $V = \frac{10 \times 3600}{96500 \times 100} (23 + 35,5) = 0,22 \text{ m}^3$ .

**Q43.** Les demi-réactions sont :  $\text{HClO} + e^- + \text{H}^+ = \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Cl}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{Cl}_2(g) + e^-$ .

D'où le bilan :  $\text{Cl}_2(g) + \text{H}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$ .

C'est une réaction rédox, c'est même une réaction de dismutation.

En effet, le nombre d'oxydation du chlore passe de 0 à +I et -I.



**Anode**  
Oxydation de l'eau en dioxygène

**Cathode**