

## DS 4 (4 heures)

### *Thermochimie, Électrostatique*

La calculatrice est autorisée

La plus grande importance sera apportée au soin de la copie ainsi qu'à la clarté des raisonnements. Toute réponse, même qualitative, se doit d'être justifiée. Les affirmations, même justes, mais non justifiées ne seront pas prises en compte. Les résultats doivent être **encadrés**.

En cas de non respect de ces consignes, un malus sera attribué à la copie comme indiqué dans les tableaux suivants qui stipulent les critères et les effets sur la note le cas échéant :

Critère	Indicateur
Lisibilité de l'écriture	L'écriture ne ralentit pas la lecture.
Respect de la langue	La copie ne comporte pas de fautes d'orthographe ni de grammaire.
Clarté de l'expression	La pensée du candidat est compréhensible à la première lecture.
Propreté de la copie	La copie comporte peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrees.
Identification des questions	Les différentes parties du sujet sont bien identifiées et les réponses sont numérotées avec le numéro de la question.
Mise en évidence des résultats	Les résultats littéraux et numériques sont clairement mis en évidence.

Nombre de critères non respectés	Palier de Malus	Effet sur la note
0	0	aucun
1–2	1	–3.3%
3–4	2	–6.7%
5–6	3	–10%

Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

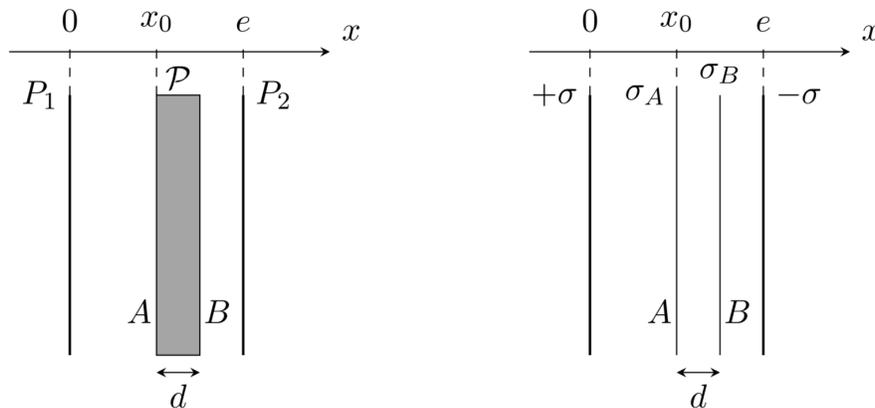
## Exercice 1 : Étude de condensateurs

### I – Condensateur plan

On étudie dans cette partie un condensateur plan constitué de deux armatures  $P_1$  et  $P_2$  de même surface  $S$ , placées respectivement en  $x = 0$  et  $x = e$ . Ces armatures sont chargées uniformément par les charges  $+q$  et  $-q$  de densité surfacique de charges  $+\sigma = +q/S$  (pour  $P_1$ ) et  $-\sigma = -q/S$  (pour  $P_2$ ). De plus, on assimile les deux plaques à des plans infinis afin de négliger par la suite les effets de bord. L'espace inter-armatures est de l'air, de permittivité diélectrique  $\varepsilon_0$ .

- Q.1** Montrer, par des considérations de symétrie et d'invariance, que le champ électrique  $\vec{E}_1(M)$  créé par la plaque  $P_1$  en tout point de l'espace est perpendiculaire à ce plan et ne dépend que d'une variable d'espace que l'on précisera.
- Q.2** Justifier que  $\vec{E}_1(M) = -\vec{E}_1(M')$  où  $M$  et  $M'$  sont deux points placés symétriquement par rapport au plan  $P_1$ .
- Q.3** En appliquant le théorème de Gauss sur une surface clairement indiquée, exprimer le champ électrique  $\vec{E}_1(M)$ .
- Q.4** Dédurre du résultat précédent l'expression du champ électrique total  $\vec{E}(M) = \vec{E}_1(M) + \vec{E}_2(M)$  créé par les deux plaques  $P_1$  et  $P_2$  en tout point de l'espace.
- Q.5** Montrer que la différence de potentiel  $u_C = V_1 - V_2$  entre les deux plaques peut se mettre sous la forme  $u_C = \frac{q}{C_0}$ , où  $C_0$  est la capacité du condensateur. Déterminer l'expression de  $C_0$  en fonction de  $\varepsilon_0$ ,  $S$  et  $e$ .

On introduit entre les deux plaques du condensateur plan précédent une plaque métallique  $\mathcal{P}$  parallélépipédique d'épaisseur  $d < e$ , de même surface  $S$  que  $P_1$  et  $P_2$  et parallèle aux armatures du condensateur (voir ci-dessous à gauche). Les effets de bords sont toujours négligés et, du point de vue des symétries, on pourra considérer que  $P_1$ ,  $P_2$  et  $\mathcal{P}$  sont d'extension infinie selon  $(Oy)$  et  $(Oz)$ .



Avant son introduction dans le condensateur, la plaque métallique  $\mathcal{P}$  n'est pas chargée. Cependant, sous l'influence du champ électrique du condensateur, les électrons de conduction de  $\mathcal{P}$  vont se déplacer et venir s'accumuler sur l'une des faces ( $A$  ou  $B$  sur le schéma), créant ainsi une distribution de charges surfacique. Il y a alors un défaut d'électrons sur la face opposée, d'où une distribution surfacique de charges de signe opposé.

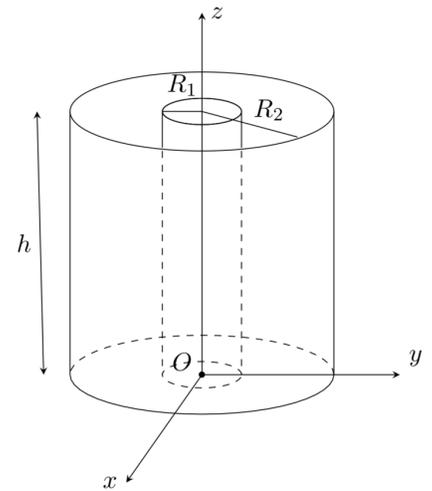
Un état d'équilibre finit par s'installer où les charges s'immobilisent dans le référentiel d'étude. L'ensemble condensateur et plaque se comporte alors comme quatre plans infinis (voir ci-dessus à droite) avec des densités surfaciques  $+\sigma$ ,  $\sigma_A$ ,  $\sigma_B$  et  $-\sigma$ .

- Q.6** Préciser les signes des densités  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$ . Quelle est la relation entre  $\sigma_A$  et  $\sigma_B$  ?
- Q.7** On admet que les charges se répartissent sur les deux faces  $A$  et  $B$  de  $\mathcal{P}$  de sorte à ce que le champ électrostatique total  $\vec{E}(x)$  soit nul dans  $\mathcal{P}$ , c'est à dire pour  $x_0 \leq x \leq x_0 + d$ . En déduire la relation entre  $\sigma_A$  et  $\sigma$ .
- Q.8** Déterminer l'expression du champ électrostatique pour  $x \in [0, x_0]$  d'une part et pour  $x \in [x_0 + d, e]$  d'autre part, en fonction de  $\sigma$  et de  $\varepsilon_0$ .
- Q.9** En déduire la différence de potentiel  $u_C = V(x = 0) - V(x = e)$  entre les deux armatures du condensateur, en fonction de  $\sigma$ ,  $e$ ,  $d$  et  $\varepsilon_0$ .
- Q.10** En déduire la capacité  $C'$  du condensateur ainsi obtenu (avec la plaque métallique). On exprimera  $C'$  en fonction de  $e$ ,  $d$ ,  $S$  et  $\varepsilon_0$ . Conclure quant à l'influence de la plaque métallique sur la capacité du condensateur plan.

## II – Condensateur cylindrique

On considère un condensateur cylindrique à air formé de deux armatures coaxiales de hauteur  $h$ , de rayons respectifs  $R_1$  et  $R_2$  avec  $R_1 < R_2$ . On néglige les effets de bords, ce qui signifie que, du point de vue des symétries, tout se passe comme si le condensateur était de hauteur infinie.

L'armature interne de rayon  $R_1$  porte la charge électrique  $q$ , uniformément répartie sur la surface latérale du cylindre, avec une densité  $\sigma_1$ . L'armature externe est un cylindre très mince de rayon  $R_2$  portant la charge opposée  $-q$ , avec une densité surfacique  $\sigma_2$ . Un point  $M$  sera repéré par ses coordonnées cylindriques  $(r, \theta, z)$  et on notera  $(\vec{e}_r, \vec{e}_\theta, \vec{e}_z)$  la base cylindrique associée.



- Q.11** Préciser les expressions de  $\sigma_1$  et de  $\sigma_2$  en fonction de  $q$ , des rayons  $R_1$  et  $R_2$  et de  $h$ .
- Q.12** Par une étude des symétries et invariances, préciser la direction de  $\vec{E}(M)$  et indiquer de quelles coordonnées il dépend.
- Q.13** Déterminer  $\vec{E}(M)$  en tout point  $M$ , c'est à dire pour  $r \in [0, R_1[$ ,  $r \in ]R_1, R_2[$  et  $r \in ]R_2, +\infty[$ . Représenter  $\|\vec{E}\|$  en fonction de  $r$  et commenter.

On note  $V_1$  le potentiel électrique de l'armature de rayon  $R_1$  et  $V_2$  celui de l'armature de rayon  $R_2$ .

- Q.14** Déterminer la relation entre la tension  $U = V_1 - V_2$ ,  $q$ ,  $\varepsilon_0$ ,  $R_1$ ,  $R_2$  et  $h$ . On mettra le résultat sous la forme :  $q = C U$ , où  $C$  est la capacité du condensateur.

Application numérique : calculer  $C$  pour  $R_1 = 10$  cm,  $R_2 = 20$  cm et  $h = 50$  cm. On rappelle que  $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$  F · m<sup>-1</sup>.

- Q.15** Que devient l'expression de  $C$  si les rayons des armatures sont très voisins, c'est-à-dire si  $R_2 - R_1 = e \ll R_1$  ? Montrer que le condensateur cylindrique est alors équivalent à un condensateur plan dont on donnera les caractéristiques : épaisseur  $e'$ , surface  $S'$ .

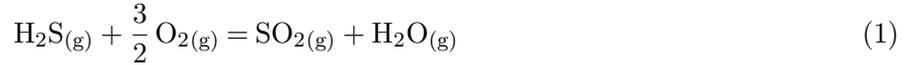
- Q.16** Pour quelle valeur de  $r$  la norme de  $\vec{E}$  est-elle maximale ? On souhaite que cette valeur ne dépasse pas une valeur limite  $E_0$  afin d'éviter un claquage du condensateur. Exprimer alors la valeur maximale  $U_{max}$  de la tension pouvant être appliquée entre les armatures.

Application numérique : calculer  $U_{max}$  si  $E_0 = 30$  kV · cm<sup>-1</sup>.

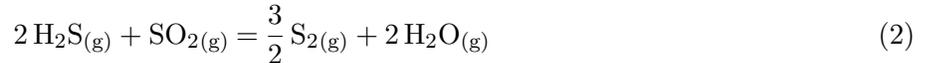
## Exercice 2 : Production de soufre par le procédé Claus

Plus de la moitié du soufre produit dans le monde provient du traitement des gaz naturels et du pétrole. La dernière étape est la réaction de conversion de l'hydrogène sulfuré  $\text{H}_2\text{S}$  en soufre, mise au point en 1883 par F. CLAUS (et largement améliorée depuis). Cette conversion est le résultat de deux réactions successives :

- combustion du tiers de l'hydrogène sulfuré en dioxyde de soufre, à 1500 K, en présence du dioxygène de l'air :



- réaction (à la même température) des deux tiers de l'hydrogène sulfuré restant et le dioxyde de soufre  $\text{SO}_2$  formé précédemment :



### I – Conversion de l'hydrogène sulfuré

Le gaz à traiter contient, outre l'hydrogène sulfuré, du dioxyde de carbone et de la vapeur d'eau. Sa composition, exprimée en pourcentages molaires, est : 90% de  $\text{H}_2\text{S}$ , 7% de  $\text{CO}_2$  et 3% de  $\text{H}_2\text{O}$ . Pour simplifier, la composition molaire de l'air est : 80% de diazote et 20% de dioxygène. Tous les calculs seront exécutés pour 100 moles du gaz d'alimentation.

Le mélange gazeux est introduit dans les brûleurs du four de conversion comme le montre le schéma de l'annexe, en même temps que la quantité d'air nécessaire pour transformer le tiers de  $\text{H}_2\text{S}$  selon la réaction (1), sans le moindre excès d'air. Dans la chambre de combustion règnent alors une température de 1500 K et une pression de 1,2 bar.

#### I.A Étude de la réaction (1)

- Q.1** Calculer, à l'aide des données thermodynamiques fournies, les enthalpie et entropie standard de la réaction (1) à 1500 K, respectivement notées  $\Delta_r H_1^0$  et  $\Delta_r S_1^0$ . Commenter les valeurs obtenues.
- Q.2** Quel est l'effet, sur l'état d'équilibre, d'une augmentation de température à pression constante ? Dans quelles conditions de température est-il donc préférable de se placer pour réaliser cette transformation ?
- Q.3** Montrer que la réaction (1) peut être considérée comme totale dans les conditions expérimentales choisies.
- Q.4** Dresser le bilan des espèces gazeuses à la fin de cette réaction (1) (pour 100 moles de gaz à traiter, sans oublier les autres espèces que celles directement impliquées dans cette réaction).

#### I.B Étude de la réaction (2)

Dès la formation des premières moles de dioxyde de soufre, la réaction (2) démarre dans le four (mêmes conditions de température et de pression que pour la réaction (1)).

- Q.5** Sachant qu'à 1500 K, les enthalpie et entropie standard de cette réaction valent respectivement  $\Delta_r H_2^0 = 62,5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et  $\Delta_r S_2^0 = 75,1 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculer la valeur de la constante d'équilibre  $K_2^0$  à cette température. La réaction (2) peut-elle être considérée comme totale ?
- Q.6** Représenter le tableau d'avancement de la réaction (2), en notant  $\xi$  son avancement, compte tenu du résultat de la Q.4 (toujours pour 100 moles de gaz naturel initial). Faire apparaître  $n_T(\xi)$  dans le tableau, le nombre total de molécules gazeuses présentes dans le four pour un avancement  $\xi$  donné.
- Q.7** En déduire le quotient réactionnel correspondant en fonction des pressions partielles, puis des nombres de moles des différentes espèces, de  $n_T$  et de la pression totale  $P$  régnant dans le four. Le mettre sous la

forme suivante :

$$Q = f(\xi) = \frac{X^{1,5}Y^2}{4(30 - \xi)^\beta} \left( \frac{P}{P^0 n_T(\xi)} \right)^\alpha$$

en identifiant  $X$  et  $Y$  ainsi que les exposants  $\alpha$  et  $\beta$ .

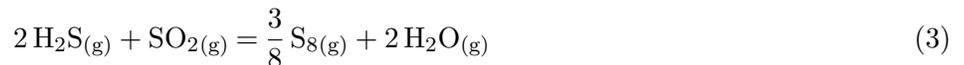
- Q.8** Trouver la valeur minimale  $\xi_m$  de  $\xi$ , sachant qu'à l'équilibre, plus de 70% du  $\text{SO}_2$  formé par la combustion (1) est transformé en soufre.
- Q.9** La résolution numérique de la relation  $f(\xi_{eq}) = K_2^0$  à 1500 K fournit  $\xi_{eq} = 23$ . En déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses constitutives du mélange à la sortie du four.

À la sortie du four, les gaz sont refroidis jusqu'à 493 K, grâce à un refroidissement à l'eau dans le condenseur 1 (voir annexe).

- Q.10** Quel est le produit obtenu à la sortie du condenseur 1 dans le réservoir de récupération et sous quelle forme physique ? Calculer le rendement en soufre de l'opération de conversion. Compléter la FIGURE A (en annexe) au point A, point de départ de la conversion catalytique.

## II – Conversion catalytique

La conversion de  $\text{H}_2\text{S}$  en soufre par les réactions (1) et (2) n'étant pas totale, le mélange gazeux en A est réchauffé dans un brûleur puis envoyé sur une série (deux à trois unités) de réacteurs catalytiques (RC) pour en augmenter le rendement. La réaction :



s'y déroule à 530 K à l'aide de catalyseurs à base d'oxyde ferrique  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur support en carbure de silicium SiC. Au cours de cette réaction, une quantité équivalente à 13% de celle de soufre initialement présent dans le gaz de départ est produit. Dans les réacteurs catalytiques, le ratio  $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2]$  est toujours maintenu à égal à 2.

- Q.11** Représenter le tableau d'avancement de la réaction (3), en notant  $\xi_{RC1}$  son avancement. Calculer le nombre de moles de soufre produites à la sortie du condenseur 2 et en déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses au point B puis compléter la FIGURE A (en annexe).

Les gaz issus du condenseur 2 sont réchauffés puis envoyés sur un second réacteur catalytique, RC2. La réaction qui s'y déroule est toujours la réaction 3, mais à 430 K cette fois-ci. Dans ce cas, 9% du soufre initialement présent dans le gaz de départ est produit, toujours avec le même ratio  $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2]$  égal à 2.

- Q.12** Représenter le nouveau tableau d'avancement de la réaction (3), en notant  $\xi_{RC2}$  son avancement. Calculer le nombre de moles de soufre produites à la sortie du condenseur 3 et en déduire les nombres de moles des différentes espèces gazeuses au point C puis compléter la FIGURE A (en annexe).

À la sortie finale de l'installation, les gaz sont envoyés vers un incinérateur.

- Q.13** Quel est le but du traitement dans cette unité ? Comment peut-on utiliser les produits obtenus ?

## III – Structure de $\beta$ – SiC, support de catalyseur

La phase  $\beta$  du carbure de silicium est le matériau de choix comme support actif lors de la conversion de l'hydrogène sulfuré. Cette phase cristallise dans le réseau cubique à faces centrées (CFC) de type blende : les atomes de silicium occupent les sommets et les centres des faces du cube, tandis le carbone se loge dans une cavité tétraédrique sur deux de ce dernier.

- Q.14** Représenter (vue perspective ou projetée) la maille représentative de  $\beta$ -SiC. Préciser le nombre d'atomes de chaque espèce appartenant en propre à cette maille.
- Q.15** Quelles sont les coordinences du silicium et du carbone dans cette structure ? Quel type d'interaction assure sa cohésion ?
- Q.16** Établir la relation entre les rayons des atomes constitutifs et le paramètre  $a$  de la maille. En déduire la valeur numérique de  $a$  sachant que  $R(\text{Si}) = 117 \text{ pm}$  et  $R(\text{C}) = 77 \text{ pm}$ .
- Q.17** Définir puis calculer la compacité de cette structure et commenter le résultat obtenu.
- Q.18** Calculer la masse volumique de  $\beta$  - SiC.

### Données thermodynamiques :

Élément		$\text{H}_2\text{S}_{(g)}$	$\text{O}_{2(g)}$	$\text{SO}_{2(g)}$	$\text{H}_2\text{O}_{(g)}$	$\text{S}_{(g)}$	$\text{S}_{2(g)}$	$\text{S}_{8(g)}$
à 298 K	$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	-20,6	0	-296,8	-241,8	278,8	132,6	102,5
	$S_m^0$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	205,7	205,0	248,1	188,7	167,7	229,9	431,0
à 1500 K	$\Delta_f H^0$ (en $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	20,5	35,3	-248,8	-201,4	307,3	171,7	290,0
	$S_m^0$ (en $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	260,9	252,5	312,6	243,0	206,0	282,4	683,1

### Données numériques :

Constante des gaz parfaits

$$R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

Constante d'Avogadro

$$\mathcal{N}_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

Masses molaire atomiques (en  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$$\text{C} : 12 ; \text{O} : 16 ; \text{Si} : 28,1 ; \text{S} : 32,1$$

### États physique du soufre :

solide ( $\alpha$ ) pour  $T < 369 \text{ K}$  ; solide ( $\beta$ ) pour  $369 \text{ K} < T < 392 \text{ K}$  ;

liquide pour  $392 \text{ K} < T < 718 \text{ K}$  ; gaz pour pour  $T > 718 \text{ K}$ .

• • • FIN • • •

**Annexe du DS 4**  
(À détacher et à rendre avec la copie)

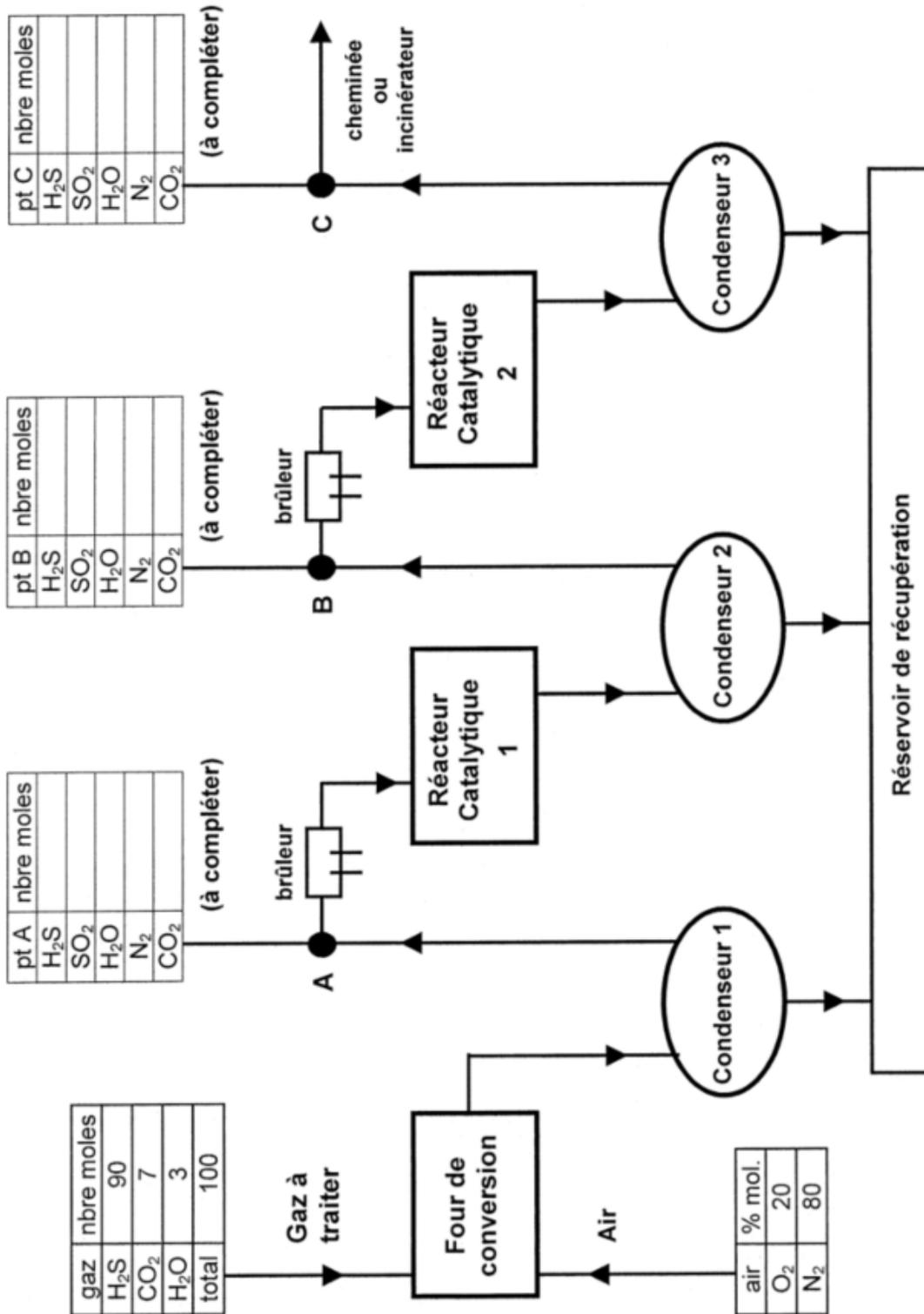


FIGURE A – Exercice 2, Q.10, 11 et 12.