

## Étude décomplexe de chrome CrO<sub>5</sub> (Mines PSI 2023)

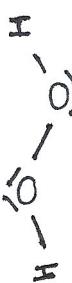
### Réductions structurales

q1 - L'oxygène est plus électro-négatif que l'hydrogène :  
 La liaison O-H est polarisée, une charge partielle négative apparaît sur O et une charge partielle positive sur H.

On attribue un nombre d'oxydation égal à + I pour δ+ et - I pour δ-. Ainsi :

$$n.o.(O) = -II \text{ et } n.o.(H) = +I$$

q2-



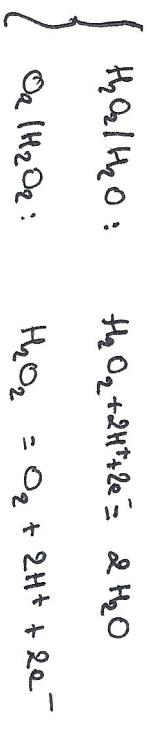
La liaison O-O étant non polarisée, on trouve cette fois-ci :

$$n.o.(O) = -I \text{ et } n.o.(H) = +I$$

Formule de Lewis de O<sub>2</sub> :  $\langle \text{O}=\text{O} \rangle$ .

Une liaison double est plus courte qu'une liaison simple car fait des interactions plus fortes entre atomes de la liaison.

q3 - Compos oxydant lors de deux réac à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



$$E_q(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = E_q(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})$$

$$\Rightarrow E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{9,06}{2} \log \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{(\text{C}^\circ)^3 [\text{H}_2\text{O}]^{\text{C}^\circ}} \right) = E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) + \frac{9,06}{2} \log \left( \frac{[\text{O}_2][\text{H}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{\text{C}^\circ}} \right)$$

$$\Rightarrow \log \left( \frac{[\text{O}_2]^{E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O})}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{\text{C}^\circ}} \times \frac{(\text{C}^\circ)^3 [\text{H}^+]^{\text{C}^\circ}}{[\text{O}_2]^{E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}} \right) = \frac{9,06}{2} \left( E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) \right)$$

$$\Rightarrow \log \left( \frac{[\text{O}_2]^{E^\circ(\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O})}}{[\text{H}_2\text{O}_2]^{\text{C}^\circ}} \right) = \frac{E^\circ(\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) - E^\circ(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O})}{0,03}$$

$$\Rightarrow K^\circ = \frac{1,74 - 0,69}{0,03} = 36$$

$$\Rightarrow K^\circ = 10^{36}$$

K° >> 1 : La réaction de démutation de l'oxyde d'hydrogène est favorisée thermodynamiquement. Mais si la solution peut se conserver, c'est que les limites que cette réaction est limite.

q4 - Pour conserver les deux réac à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> :

La décomposition peut provoquer des réactions photostimulées, notamment la UV contenue dans la lumière naturelle. Un phénomène normal de limiter son influence.

Rq : cette réaction est celle de la scission de la liaison O-O, résultant en des radicaux H-O• très instables.

q5 - On écrit l'égalité des potentiels à l'équilibre :

• La densité turbide est un facteur important : son augmentation conduit à une augmentation de la vitesse de réaction de déminéralisation

q6 - La chromate ferrique a plusieurs de natures.

- Le nombre d'oxydation maximal atteint pour le chrome est donc +**VII**.

q7 - Chaque atome d'oxygène de la base cause de la pyramide représentant  $\text{CrO}_5$  posséder un nombre d'oxydation égal à -I (cf. raisonnements de q2). Seul l'oxygène de la liaison  $\text{O}=\text{Cr}$

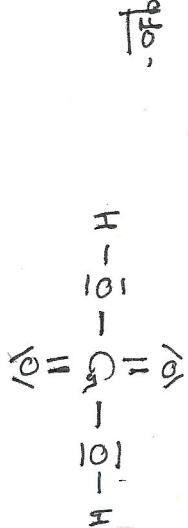
possède un nombre d'oxydation égal à -II. Ainsi m.o. ( $\text{Cr}$ ) = +**VII**.

q8 - Il existe deux atomes "plus" proches d'oxygène, les liaisons  $\text{Cr}=\text{O}$  et  $\text{Cr}-\text{O}$  dont plus facile que la liaison

$\text{O}=\text{O}$  et  $\text{O}-\text{O}$ . Cela peut expliquer que la longueur de liaison chrome-oxygène soit bien grande qu'un autre oxygène.

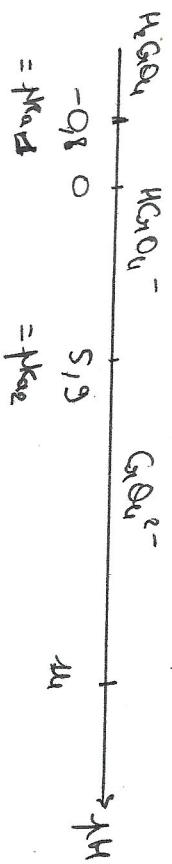
Rq : Les rayons correspondants ne sont pas donnés en annexe ...

q9 - La solution est de couleur caractéristique au jaune ( $\approx 580 \text{ nm}$ ): elle est donc chromatique (cf. cercle chromatographique).



## 2 - Constante de formation de $\text{CrO}_5$ en milieu acide

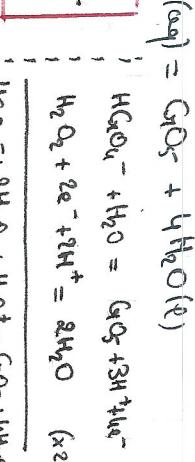
q11 -



En solution aquatique, à  $\text{pH} = 1,50$ , la forme prédominante de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  est l'ion  $\text{HCrO}_4^-$ .

q12 -

$$K^o = \frac{\text{HCrO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}^+(\text{aq})}{\text{HCrO}_4^- + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}^+}$$



q13 - Loi de Beer - Lambert :  $A = \varepsilon \cdot l \cdot C = \varepsilon \cdot l \cdot [\text{CrO}_5]$

avec  $A$  l'absorbance de la solution,  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction

molaire de l'espèce absorbante,  $l$  la longueur de la cuve et  $C$  la concentration de l'espèce absorbante ( $\text{CrO}_5$  ici).

q14 -

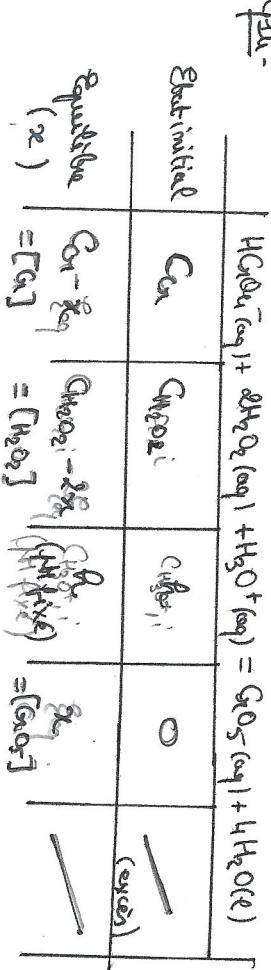


Tableau d'équilibre en concentration car le volume de la solution ne varie pas aux cours de la transformation.

La période d'hydrogène est introduit en "gaz excess": pour la concentration est élevée, pour la forme de conservation de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en  $\text{G}_2\text{O}_5$  est importante car l'équation de réaction de l'hydrogène dans la forme directe quand la concentration d'un réactif augmente.

945 - On sait que  $A = \rho \epsilon [\text{G}_2\text{O}_5]$  (cf. q13). L'énergie introduit la forme de conservation de  $\text{H}_2\text{O}_2^-$  ("forme limite") en  $\text{G}_2\text{O}_5$  dans l'énergie de chaleur:

$$\tau = \frac{[\text{H}_2\text{O}_2^-]_{\text{équilibre}}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{initial}}} = \frac{\alpha}{c_0}$$

On en déduit  $[\text{G}_2\text{O}_5] = \alpha = \tau c_0$ , donc  $A = \rho \epsilon \tau c_0 = \rho \epsilon^* c_0$

en finant  $\boxed{\epsilon^* = \epsilon \tau}$ . La forme de conservation maximale étant  $\tau = 1$ :

$$\boxed{\epsilon_{\infty} = \epsilon}$$

Alors:

$$\begin{cases} A = \rho \epsilon [\text{G}_2\text{O}_5] = \rho \epsilon_{\infty} [\text{G}_2\text{O}_5] \\ A = \rho \epsilon^* c_0 = \rho \epsilon^* ([\text{G}] + [\text{G}_2\text{O}_5]) \end{cases}$$

l'ensemble forme.

Donc :

$$\begin{aligned} \epsilon_{\infty} [\text{G}_2\text{O}_5] &= \epsilon^* ([\text{G}] + [\text{G}_2\text{O}_5]) \\ \Rightarrow \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{\infty} - \epsilon^*} &= \frac{[\text{G}_2\text{O}_5]}{[\text{G}]} \end{aligned}$$

946 - Selon la théorie d'avancement:  $[\text{H}_2\text{O}_2] = \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2\alpha$

$$\Rightarrow [\text{H}_2\text{O}_2] = \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2\pi c_0 = \text{C}_{\text{H}_2\text{O}_2} - 2 \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{\infty}} c_0$$

$$\text{car } \pi = \frac{\epsilon^*}{\epsilon} (\text{cf. q45}).$$

$$947 - \log \left( \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{\infty} - \epsilon^*} \right) = \log \left( \frac{[\text{G}_2\text{O}_5]}{[\text{G}]} \right)$$

$$\text{et } K^o = \frac{[\text{G}_2\text{O}_5]^{k^o} \text{ avec } \alpha =}{[\text{G}]^{(\text{H}_2\text{O}_2)^2} [\text{H}_2\text{O}_2]} = \frac{[\text{G}_2\text{O}_5]}{[\text{G}]} \cdot \frac{(\text{C}^o)^3}{([\text{H}_2\text{O}_2]^2 [\text{H}_2\text{O}_2])} \text{ car } \alpha = 1$$

$$\Rightarrow \log \left( \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{\infty}} \right) = \log \left( \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{\infty} - \epsilon^*} \right) = 2 \log \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^o} \right) + \log (K^o) - \mu H$$

avec  $\mu H = -\log \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^o} \right)$ .  $K^o$  est une constante pour  $\tau$  fixé: on en déduit que  $\log \left( \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{\infty} - \epsilon^*} \right)$  et  $\log \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^o} \right)$  sont liés par une relation affine:

$$\log \left( \frac{\epsilon^*}{\epsilon_{\infty} - \epsilon^*} \right) = \alpha \log \left( \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]}{c^o} \right) + b$$

$$\text{avec } \alpha = 2 \text{ et } b = \log (K^o) - \mu H.$$

• les pentes des deux droites sont proches de 2: ceci confirme la isotropie de la réaction ( $c_a = 2$  normale).

• l'ordonnée à l'origine augmente quand la pH diminue: ceci est bien connu sur les titres:

- pour  $\mu H = -\log (0,02) = 2$ :  $b = 5,56$
- pour  $\mu H' = -\log (0,02) \approx 1,7$ :  $b' = 5,41$ .

On peut déduire  $K^o$  des rapports de pentes des droites:

$$\begin{cases} K^o = 2 e^{+\mu H} = 10^{5,56+2} \approx 3,63 \times 10^7 \\ (K^o)' = 10^{5,41+1,7} = 10^{5,41+2,4} \approx 2,75 \times 10^7 \end{cases}$$

En ordre de grandeur:  $\alpha (K^o) = 10^7$

Q18 - Par définition :  $\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r G^\circ = -RT \ln(K^\circ) \\ \Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ \end{array} \right.$

Alors :

$$\Delta_r (K^\circ) = \frac{\Delta_r S^\circ}{T} - \frac{\Delta_r H^\circ}{RT}$$

On retrouve une expression de la forme :  $\Delta_r (K^\circ) = \vartheta + \frac{\alpha}{T}$

avec  $\vartheta = -8,7$  et  $\alpha = 7,6 \times 10^3 \text{ K}^{-1}$ . On en déduit :

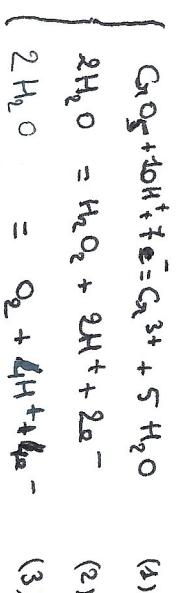
$$\left\{ \begin{array}{l} \Delta_r S^\circ = \vartheta + \alpha \cdot R \Rightarrow \Delta_r S^\circ = -8,7 \times 9,31 \approx -79,35 \text{ J.K}^{-1}.mol^{-1} \\ \Delta_r H^\circ = -\alpha \cdot R \Rightarrow \Delta_r H^\circ = -7,6 \times 10^3 \times 8,31 \approx -63,2 \text{ kJ.mol}^{-1} \end{array} \right.$$

Si  $\Delta r H^\circ < 0$  : La réaction est exothermique.

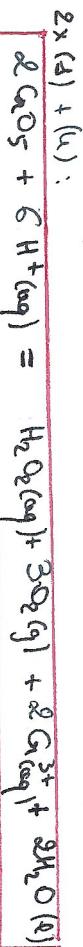
### Équation des réactions acides aquatiques de GO5

Q19 - Le nombre d'oxydation du chrome passe de +III dans  $\text{CrO}_5$  à +II dans  $\text{Cr}^{3+}$  : le chrome subit donc une réduction d'eau en oxyde en  $\text{H}_2\text{O}$  mais également en  $\text{O}_2(\text{g})$ . La

demi-equation de réaction看不懂:



où (3) est multiplié par 3 pour retrouver les proportions en  $\text{O}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  de l'énoncé



La réaction est donc l'oxydant et l'eau le réducteur de la réaction.

Q20 - En égalant les deux expressions de  $\eta$  :

$$\text{Pd } [\text{CrO}_5]_{\text{tot}} = \text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CrO}_5] + \text{Pd}_2 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CrO}_5\text{H}^+]$$

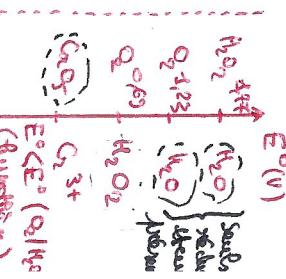
$$\Rightarrow \text{Pd } [\text{CrO}_5] + \text{Pd } [\text{CrO}_5\text{H}^+] = \text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CrO}_5] + \text{Pd}_2 [\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CrO}_5\text{H}^+]$$

$$\Rightarrow (\text{Pd} - \text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+]) [\text{CrO}_5] = (\text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Pd}) [\text{CrO}_5\text{H}^+]$$

$$\text{Or } \text{Pd} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] [\text{CrO}_5]}{[\text{CrO}_5\text{H}^+]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+] \times (\text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+] - \text{Pd})}{\text{Pd} - \text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+]}$$

$$\Rightarrow \text{Pd } \text{Pd} - \text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+] = \text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 - \text{Pd} [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow \text{Pd} = \frac{\text{Pd}_1 [\text{H}_3\text{O}^+]^2 + \text{Pd}_1 \text{Pd}_2 [\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{H}_3\text{O}^+] + \text{Pd}_2}$$



Q24 - On désigne "la relaxation puissante :

$$P_{\text{tot}}(K_a + [\text{H}_3\text{O}^+]) = P_2 [\text{H}_3\text{O}^+]^e + K_a P_2 [\text{H}_3\text{O}^+]$$

$$\Rightarrow P_{\text{tot}} \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right) = K_a P_2 + P_2 [\text{H}_3\text{O}^+]$$

La représentation de la fonction  $P_{\text{tot}} \times \left( 1 + \frac{K_a}{[\text{H}_3\text{O}^+]} \right)$  en fonction de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$  fait donner une droite :

- de pente  $P_2$
- d'ordonnée à l'origine  $P_2 K_a$ .

Pour représenter cette fonction, il faut obtenir  $P_2$  pour différentes valeurs de  $\text{pH}$  (donc de  $[\text{H}_3\text{O}^+]$ ).

Q25 - On sait que  $\frac{d[\text{GOS}]_{\text{tot}}}{dt} = -P_2 [\text{GOS}]_{\text{tot}}$

$$\Rightarrow [\text{GOS}]_{\text{tot}}^{(t)} = e^{-P_2 t} \times [\text{GOS}]_{\text{tot}}^{(0)}$$

La somme des deux séries est donnée par :

$$[\text{GOS}]_{\text{tot}}(t_{\text{fin}}) = \frac{[\text{GOS}]_{\text{tot}}^{(0)}}{2}$$

$$\Rightarrow e^{-P_2 t_{\text{fin}}} = \frac{1}{2}$$

$$\Rightarrow \boxed{\log_2 = \frac{\ln(2)}{P_2}}$$

A.N.: Donc  $\text{pH} = 2$  :   $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

$$\text{et } P_2 = \frac{1,1 \times 10^{-4} + 8 \times 0,123 \times 10^{-2}}{10^{-2} + 8} \approx 4,3 \times 10^{-3} \text{ J}^{-1}$$

Donc  $t_{\text{fin}} \approx 533 \text{ s soit } 8 \text{ min } 53 \text{ s environ.}$

## Conommation de nutriments par une bactérie (ENS BEST 2020)

### 1- Collége de nutriments par diffusion

q1 - Loi de Fick :  $\vec{J}_{\text{part}} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(n)$

avec  $\vec{J}_{\text{part}}$  : vecteur densité de courant particulaire en  $\text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  ;

$n$  : densité particulaire en  $\text{m}^{-3}$  ;

$D$  : coefficient de diffusion en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

$\overrightarrow{\text{grad}}(n)$  représente la variation dans le temps de  $n(\vec{r}, t)$ . Il s'exprime en  $\text{m}^{-4}$ .

La concentration en nutriments,  $c(\vec{r}, t)$ , n'est pas à traiter de manière

et la constante d'absorption  $\phi_a$  ( $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) :  $c(\vec{r}, t) = \frac{n(\vec{r}, t)}{\phi_a}$

On définit  $\vec{J}(t, R) = \frac{\vec{J}_{\text{part}}(t, R)}{\phi_a}$ . Alors :  $\vec{J}(t, R) = -D \overrightarrow{\text{grad}}(c)$

q2 - L'absorption des nutriments se fait avec la vitesse  $\phi_a$ , lorsque le système passe d'un état initial à un état final. Les deux concentrations  $n$  et  $n'$  sont alors égales à la quantité de nutriments absorbés et :

$$\vec{J}(R, t) = \vec{J}(R')$$

Si nous supposons la diffusion stationnaire,  $\vec{J}$  est indépendant de  $t$  :  $\vec{J}(R, t) = \vec{J}(R')$ .

Enfin, la concentration ne dépendant que de  $R$  et non de  $t$  :

$$\vec{J} = -D \overrightarrow{\text{grad}}(c) = -D \frac{dc}{dr} \vec{e}_r$$

↑ m'a donc qu'une constante, selon  $\vec{r}$  :

$$\boxed{\vec{J} = j(a) \vec{e}_r}$$

q3 - En régime stationnaire, et au voisinage de l'origine de la bactérie de production de nutriments, la variation de la concentration de nutriments dans le système entre  $t$  et  $t + dt$  est nulle :

$$d(SN) = SN(t+dt, R) - SN(t, R) = 0$$

$$\text{On } d(SN) = \phi_a(n+dn) dt - \phi_a(n) dt = 0$$

$$\Rightarrow \boxed{\phi_a(n+dn) = \phi_a(n) = \phi_a} \text{ avec } \phi_a \text{ une constante.}$$

la bactérie consomme  $A$  mole de nutriments par unité de volume et par unité de temps. Pour une bactérie sphérique de rayon  $R$ , il faut donner la surface  $dt$ , la quantité de nutriments consommée est :

$$A_{\text{surface}} = A \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 \cdot dt$$

Elle est égale à la quantité de nutriments absorbé en  $\mathbb{R}^3$  :

$$SN_{\text{absorbé}} = \phi_a dt$$

Alors :

$$\phi_a dt = A \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 dt$$

q4 - On a donc :  $\phi_a = \iint \vec{J}(S) dS$  avec  $dS = dS \vec{e}_n$

Comme  $\vec{J}(S)$  est uniforme sur les deux sécisions  $S$  données, on en déduit :

$$\boxed{\phi_a = \iint_S j(a) dS = \int j(a) \cdot 4\pi R^2}$$

q5 - Par substitution de la loi de Fick :

$$j(a) = -D \frac{dc}{da}$$

Dans :  $\frac{dc}{da} = -\frac{\phi_a}{4\pi D R^2} \Rightarrow c(a) = \frac{\phi_a}{4\pi D R^2} + A$  avec  $A$  une constante nulle. On a  $c(0) = c_0 = A$ , donc :

$$c(x) = \frac{\phi_0}{4\pi DR} + c_\infty$$

q6 - Dans le filtre des ions, la concentration de nutriments à la surface de la bactérie diminue jusqu'à ce que  $c(R) = 0$ . Donc :

$$\frac{\phi_0}{4\pi DR} + c_\infty = 0 \Rightarrow \phi_0 = -4\pi DR c_\infty$$

On en déduit :  $A^* \cdot \frac{K\pi R^3}{3} = -K\pi DR c_\infty$

$$A^* = -\frac{3D c_\infty}{R^2}$$

(Rq:  $A^* < 0$  car il s'oppose à une concentration de nutriments)

q7 - Avec  $A^* = -40 \text{ nmol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$  et  $R = 1 \mu\text{m}$ , on obtient :

$$c_\infty = -\frac{A^* R^2}{3D}$$

$$\Rightarrow c_\infty = +\frac{40 \times 10^{-12}}{3 \times 40^{-9}} \approx 3,3 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\Delta D = 40^{-5} \frac{\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}, \text{ donc } 40^{-9} \frac{\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}}{\text{m}^2}$$

Rq : la masse moléculaire des glucides est  $\bar{M} = 180 \text{ g/mol}^{-1}$ . La concentration moyenne dans la bactérie est donc :

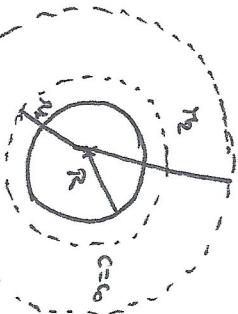
$$c_{\text{os,m}} = M c_\infty \approx 600 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$$

On en déduit :

$$c(x) = \begin{cases} \frac{\phi_0}{4\pi DR} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{x} - \frac{1}{R} \right) + c_\infty & \text{pour } R < x \leq r_2 \\ \frac{\phi_0}{4\pi DR} + c_\infty & \text{pour } x < r_2 \end{cases}$$

$$\frac{\phi_0}{4\pi DR} + c_\infty \text{ pour } x \geq r_2.$$

## 2 - Homogénéisation de nutriments et filtre,



- Pour  $r > r_2$ ,  $c(x)$  suit la loi de relaxation obtenue en q5 - :

$$c(x) = \frac{\phi_0}{4\pi DR} + c_\infty$$

On a donc toujours :  $\frac{dc}{dx} = -\frac{\phi_0}{4\pi DR^2}$ .

- Pour  $r_2 < x < r_1$  : le régime n'est pas stationnaire,  $\phi = \text{cte}$ . On a donc toujours :  $\frac{dc}{dx} = -\frac{\phi_0}{4\pi DR^2}$ .

$$\Rightarrow c(x) = +\frac{\phi_0}{4\pi DR} + \beta \quad \text{où } \beta \text{ une constante négative.}$$

On suppose que la concentration est continue au  $x_2$  et  $x_1$  :

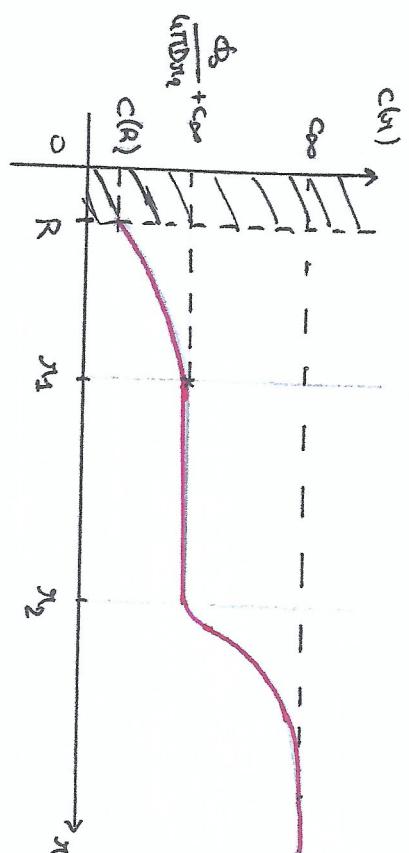
$$\left\{ \begin{array}{l} c(\bar{x}_2) = c(\bar{x}_1^+) \\ c(\bar{x}_1^-) = c(\bar{x}_1^+) \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} \frac{\phi_0}{4\pi DR_2} + \beta = c_0 \\ c_0 = \frac{\phi_0}{4\pi DR_1} + c_\infty. \end{array} \right.$$

$$\text{Ainsi : } B = c_0 - \frac{\phi_0}{4\pi DR_1} = \frac{\phi_0}{4\pi D} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) + c_\infty$$

On en déduit :

$$c(x) = \begin{cases} \frac{\phi_0}{4\pi DR} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{x} - \frac{1}{R_1} \right) + c_\infty & \text{pour } R < x \leq r_2 \\ \frac{\phi_0}{4\pi DR} + c_\infty & \text{pour } x < r_2 \\ \frac{\phi_0}{4\pi DR} + c_\infty & \text{pour } x \geq r_2. \end{cases}$$

## Représentation graphique (nouveau尺度) :



À droite, pour  $c < 0$  par définition. La concentration en nutriments est alors faible proche de la bactéries que loin d'elle, ce qui est attendu (commommation des nutriments par la bactéries).

93 - du pire,  $c(R) = 0$ . On a  $c(R) = \frac{\phi_0}{4\pi D} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right) + c_\infty$ , donc :

$$c(R) = 0 \iff \phi_0 \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right) = -c_\infty \cdot 4\pi D$$

$$\iff \phi_0 = -\frac{\frac{1}{R} + \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2}}{\frac{c_\infty \cdot 4\pi D}{R}}$$

Annexe:

$$A_y^* \cdot \frac{4}{3} \pi R^3 = \phi_0 \Rightarrow A_y^* = -\frac{3c_\infty D}{R^3 \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right)}$$

$$\Rightarrow A_y^* = \frac{A^*}{1 + R \left( \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right)} \quad \text{avec } A^* = -\frac{3Dc_\infty}{R^2}$$

94 - On prend  $x_1$  tel que  $E = 0,10$ . On a :

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{R \left( \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right)} - 1$$

$$\Rightarrow R \left( \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right) = \left( \frac{1}{E} - 1 \right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{x_1} = \frac{1}{x_2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{E}{1+E} \Rightarrow x_1 = \left( \frac{1}{x_2} + \frac{1}{R} \cdot \frac{E}{1+E} \right)^{-1}$$

95 - Le temps caractéristique de diffusion dans la zone  $R < x < x_1$  est :  $\tau_D = \frac{L^2}{D} = \frac{(x_1 - R)^2}{D}$ , un temps pour distance caractéristique de diffusion la distance  $x_1 - R$ .

- Cette distance est constante pour une matrice de nitrate d'ammonium de densité  $\rho_{\text{mat}} = \frac{x_1 - R}{\rho_{\text{mat}}}$ . En considérant ce dans diverses zones, on obtient :

$$\frac{(x_1 - R)^2}{D} = \frac{x_1 - R}{\rho_{\text{mat}}}$$

$\Leftrightarrow$

$$x_1 = R + \frac{D}{\rho_{\text{mat}}}.$$

La augmentation relative de  $A^*$  est donnée par :

$$E = \frac{A_y^* - A^*}{A^*}$$

$$\Rightarrow E = \frac{R \left( \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right)}{1 + R \left( \frac{1}{x_1} - \frac{1}{x_2} \right)} - 1$$

## Stockage de débits radioactifs (E3A PSI 2023)

q<sub>2</sub> - Loi de Fourier :  $\vec{j}_{\text{th}} = -k_{\text{grad}}(T)$

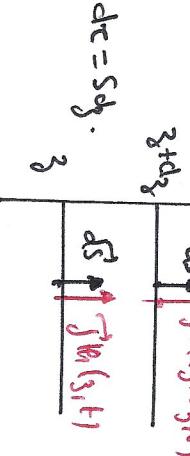
-  $\vec{j}_{\text{th}}$  : vitesse dérivée du courant thermique;  $|j_{\text{th}}|$  en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-2}$

-  $k_a$  : conductivité thermique, en  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

•  $T(3,t)$  : température de l'angle en 3, à l'instant t, en K.

Les débits fournis ont une loi thermodynamique indiquant que l'énergie thermique se déplace dans le sens des dépressions de température sous forme d'un phénomène de diffusion.

q<sub>2</sub> -



• Le système { droite d'angle } est

inélastique et immobile : selon

le premier principe de la thermodynamique,

$$dU = dQ$$

•  $dU = U(3+t+dt) - U(3,t) = \rho dt \frac{\partial U}{\partial t}(3,t) dt$  avec  $U(3,t)$  : énergie intérieure manique.

•  $dQ = \phi(3,H) dt - \phi(3+dy,H)$  (absence de source ou perte dans l'angle).

$$\Rightarrow dQ = \left( \int_{S_3} \vec{j}_{\text{th}}(3,t) \cdot d\vec{s} \right) - \left( \int_{S_3+dy} \vec{j}_{\text{th}}(3+dy,H) \cdot d\vec{s} \right) dt$$

$\vec{j}_{\text{th}}$  à H est uniforme sur la surface de côté 3 :

$$dQ = (\vec{j}_{\text{th}}(3,t) - \vec{j}_{\text{th}}(3+dy,t)) S dt$$

$$\Rightarrow dQ = - \frac{\partial \vec{j}_{\text{th}}(3,t)}{\partial y} S dy dt = k_a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} dt dy$$

Comme  $\frac{\partial U}{\partial t} = c_a \frac{\partial T}{\partial t}(3,H)$ , on en déduit :

$$\rho c_a \frac{\partial^2 T}{\partial t^2} dt dy = k_a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} dt dy$$

$$\Rightarrow \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{k_a}{\rho c_a} \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} = D_a \frac{\partial^2 T}{\partial y^2}$$

$$\text{avec } D_a = \frac{k_a}{\rho c_a}, \text{ exprimée en } \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}.$$

Dans le cas stationnaire :  $\boxed{\frac{d^2 T}{dy^2} = 0}$  car  $\frac{\partial T}{\partial t} = 0$ .

q<sub>3</sub> -  $T(3=0,t) = T_{\text{ext}}$  : on suppose que le contact

"angle manque" est parfait ab qui il y a continuité des températures (absence de conducto-convection).

$$\boxed{\left( \frac{\partial T}{\partial y} \right)_{y=-L} = - \frac{N^B}{2 \lambda_{\text{ext}} s} : \text{par continuité du flux}}$$

Thermique à l'interface angle / extérieur ( $3=-L$ ) :

$$\boxed{\int_S \vec{j}_{\text{th}}(-L) \cdot d\vec{s} = \frac{N^B}{2} \text{ avec } \frac{N^B}{2} : \text{la puissance dégagée par un N molo (*)}}$$

$$\Rightarrow -\lambda \frac{dT}{dy}(3=-L) \cdot S = \frac{N^B}{2}$$

$$\Rightarrow \frac{dT}{dy}(3=-L) = - \frac{N^B}{2 \lambda s}$$

(\*) L'autre moitié de la puissance totale est transmise vers le bas, à travers la dernière interface de côté longue.

94 - En ségant formule :  $T(3) = A_3 + \beta$  ( $A, \beta$ : constantes)

$$\text{On :} \begin{cases} T(0) = T_{\text{ext}} \\ \frac{\partial T}{\partial t}(-L) = -\frac{N\beta}{2\lambda_a s} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} B = T_{\text{ext}} \\ A = -\frac{N\beta L}{2\lambda_a s} \end{cases}$$

$$A_{\text{max}} \quad T(3) = T_{\text{ext}} - \frac{N\beta}{2\lambda_a s} 3 \quad \text{et} \quad T(-L) = T_{\text{ext}} + \frac{N\beta L}{2\lambda_a s}.$$

95 - On donne  $T(-L) = T_{\text{max}}$ . On :

$$T_{\text{max}} = T_{\text{ext}} + \frac{N\beta L}{2\lambda_a s}$$

$$\Rightarrow S = \frac{N\beta L}{2\lambda_a (T_{\text{max}} - T_{\text{ext}})}$$

$$\text{A.N.: } S = \frac{3,6 \times 10^4 \times 2,0 \times 10^3 \times 5,0 \times 10^2}{2 \times 1,5 \times (100 - 23)} \approx 1,4 \times 10^8 \text{ m}^2$$

soit environ  $140 \text{ km}^2$ .

96 - L'énoncé indique que la demi-vie des photons radiatifs  $T_{1/2}$  est de l'ordre de 3 et au moins : au contraire des calculs, on obtient que leur activité radioactive soit des ordres de magnitude, au moins de moitié, ce qui permet de diminuer également de moitié la surface d'enfouissement.

$$q7 - R = \frac{\Delta t}{Nt}$$

98 - En appliquant l'équation de la diffusion en onde de grandeurs :  $\frac{\partial T}{\partial t} = D_a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \Rightarrow \frac{\Delta T}{\Delta t} \approx D_a \frac{\Delta x}{L}$

$$\Rightarrow T = \frac{L^2}{D_a}$$

$$\text{avec } D_a = \frac{\lambda_a}{\rho_a c_a} \cdot \text{ A.N. :}$$

$$\left\{ \begin{array}{l} D_a = \frac{1,5}{1,7 \times 10^3 \times 7 \times 10^2} \approx 1,3 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{-s} \\ \tau = \frac{(S \times 10^2)^2}{1,3 \times 10^{-6}} \approx 1,9 \times 10^{12} \text{ s} \end{array} \right.$$

99 - On confond la densité aux moments d'accroissement :

$$\frac{\partial T}{\partial z} (3m+1, i) \approx \frac{T(3m+1, i) - T(3m-1, i)}{R} = \frac{T_m^i - T_{m-1}^i}{R}$$

$$\text{et} \quad \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} (3m+1, i) = \frac{\partial T}{\partial z} (3m+2, i) - \frac{\partial T}{\partial z} (3m, i)$$

$$\approx \frac{1}{R} (T(3m+2, i) - T(3m, i))$$

$$\Rightarrow \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} (3m+1, i) \approx \frac{T(3m+2, i) + T(3m-1, i) - 2T(3m, i)}{R}$$

$$\text{soit} \quad \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} (3m+1, i) \approx \frac{N_i^2}{m+2} - \frac{2N_i^2}{m+1} + \frac{N_i^2}{m-1}$$

q10 - La ligne 12 permet de s'assurer que  $\alpha = \frac{\Delta x}{R^2}$  est bien inférieur à 0,5 avant de calculer le champ de température. Si  $\alpha \geq 0,5$ , le programme s'arrête et renvoie une erreur, étant un algorithme numérique instable (donc une erreur aberrante).

- Ligne 15 : la liste de listes  $T$  se lit  $T[t][x]$ :

élément d'indice "x" de la liste d'indice "t", correspondant à la valeur (chiffre) de  $T[x,t]$ . Ainsi  $T[0][0]$  correspond à  $T(0,0)$  et  $T[0][1]$  à  $T(0,k)$ : cette ligne calcule l'évaluation de  $T$  à l'instant initial à l'interface solide/obstacle.

C'est la discréttion de la condition aux limites

$$\frac{\partial T}{\partial n}(-l_1, 0) = -\frac{N\beta}{2\pi s} \text{ car } \frac{\partial T}{\partial n}(l_2, 0) \cong \frac{T(l_2, 0) - T(l_1, 0)}{R}$$

$$\Rightarrow T(l_1, 0) = T(l_2, 0) + \frac{N\beta}{2\pi s} \times R.$$

De même, la ligne 20 est la discréttion de la même condition aux limites mais à l'instant  $t+1$ .

q11 -  $T[t+1][x] = T[t][x] + \lambda * \left[ T[t][x+1] - 2T[t][x] + T[t][x-1] \right]$

avec  $\alpha = \frac{\hbar \cdot Da}{R^2}$ . Rq:  $\begin{cases} \text{Ligne 3: } \Delta x = \text{lambda\_al}[\text{pas de x}] \\ \text{Ligne 5: } \text{tau} = L^{4+2}/\Delta x \\ \text{Ligne 8: } \theta = 3*\text{tau}/\text{NT} \\ \text{Ligne 9: } R = L/\text{Nx} \end{cases}$

q12 - On remarque que le champ de température tend vers une fonction affine de  $y$  quand le temps augmente: on retrouve l'allure obtenue en qn:  $T(y) = A_3 + B$  avec

$$B = T_{ext} = 13^\circ C \text{ et } A = -\frac{N\beta}{2\pi s} < 0.$$

Nombre numérique :  $A = -\frac{36 \times 10^3 \times 2 \times 10^3}{2 \times 4,5 \times 1 \times 10^8} \approx -0,24 K.m^{-2}$

$$\text{On fait } t = 3\pi : \frac{\Delta T}{\Delta x} \approx \frac{138 - 13}{-500} \approx -0,246 K.m^{-1}.$$

retrouve à 2,5% de valeur de  $A$ .

- Critiquer le code :

- Des vérifications sont manquantes pour prévenir les erreurs;
- La gestion de  $T$  par un tableau ou matrice peut rendre le code plus lisible.