

<b>DS n°2</b> <b>CINÉTIQUE – CRISTALLOGRAPHIE</b>
--

<b>Critères</b>	<b>Indicateurs</b>
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 ne comporte que peu de ratures, réalisées avec soin et les parties qui ne doivent pas être prises en compte par le correcteur sont clairement et proprement barrées.
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 atteints	Effet sur la note
0	aucun
1	– 3 %
2	– 6 %
3	– 9 %
4	– 12 %
5 et 6	– 15 %

### Problème n°1 : Des ressources animales marines (Capes externe Sciences-Physiques 2012)

Le dépeçage du poisson comme le thon est une opération difficile qui peut être rendue plus aisée grâce à des enzymes : les peptidases. Placé dans un bain tiède d'un mélange de peptidases pendant quelques minutes, la peau peut être retirée presque intégralement avec de simples jets d'eau.

La papaïne (E) est une peptidase dont l'action sur un substrat (S) peut-être modélisée par le schéma suivant :

Formation d'un complexe enzyme-substrat ES : équilibre rapidement établi, constante d'équilibre  $K_S$  :  $E + S \rightleftharpoons ES$

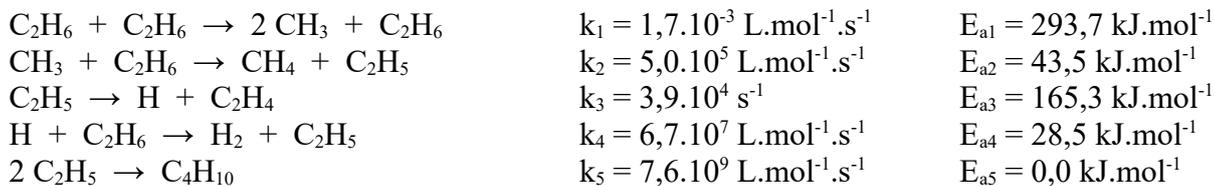
Étape de constante de vitesse  $k_2$  :  $ES \rightarrow ES' + P_1$

Étape de constante de vitesse  $k_3$  :  $ES' \rightarrow E + P_2$

1. Donner les principales caractéristiques d'un catalyseur.
2. Donner la vitesse  $v$  de formation de  $P_2$  en fonction des constantes de vitesse  $k_i$  et de certaines concentrations.
3. Appliquer l'approximation des états quasi-stationnaires (AEQS) à l'espèce  $ES'$ . En déduire une relation entre les concentrations en  $ES$ , en  $ES'$  et les constantes de vitesse  $k_2$  et  $k_3$ .
4. Écrire la conservation de la matière pour l'enzyme. On notera  $[E]_0$  la concentration totale en enzyme (sous toutes ses formes).
5. Montrer que la vitesse  $v$  de formation de  $P_2$  peut se mettre sous la forme  $v = \frac{A \cdot [S]}{B + [S]}$  où  $A$  et  $B$  sont des constantes qui dépendent de  $k_2$ ,  $k_3$ ,  $K_S$ ,  $[E]_0$ . Donner les expressions de  $A$  et de  $B$ .
6. Lorsque la concentration en substrat est très élevée ( $[S] \gg B$ ), la vitesse de formation de  $P_2$  tend vers une valeur limite  $v_m$ .
  - 6.1. Exprimer  $v_m$  en fonction des données.
  - 6.2. Dans ces conditions de saturation de substrat, exprimer le rapport  $[E]_0/[ES']$ .
7. L'étude expérimentale fournit une valeur de la vitesse pour différentes valeurs de concentration en substrat.
  - 7.1. Proposer un tracé permettant d'exploiter les données et d'accéder aux valeurs de  $A$  et  $B$ .
  - 7.2. On obtient  $B = 2,62 \text{ mol.L}^{-1}$ ,  $A/[E]_0 = 0,096 \text{ s}^{-1}$  et  $[E]_0/[ES'] = 2,44$  dans les conditions de saturation de substrat. Calculer les valeurs des constantes  $k_2$ ,  $k_3$  et  $K_S$ .

## Problème n°2 : Décomposition thermique de l'éthane

La décomposition thermique de l'éthane,  $C_2H_6$ , a été étudiée à 600 °C et sous une pression de 0,5 bar par Kùchler *et al.* [*Z. Phys. Chem.*, **B42**, 359 (1939)]. Ces auteurs ont proposé le mécanisme suivant :



Les cinq constantes de vitesse sont données à 600 °C.

**Q1.** Rappeler la définition d'un intermédiaire réactionnel. Dans le mécanisme de la décomposition thermique de l'éthane, indiquer quels sont les réactifs, les produits et les intermédiaires réactionnels.

**Q2.** Ce mécanisme est un mécanisme dit en chaîne. À l'aide du document 1, indiquer quels actes élémentaires du mécanisme proposé forment les phases d'initiation, de propagation et de terminaison. Préciser les produits majeurs et les produits mineurs, ainsi que les porteurs de chaînes. Écrire le bilan macroscopique principal de la réaction.

**Q3.** On définit la vitesse de cette réaction comme la vitesse de formation de l'éthène  $C_2H_4$ . Exprimer la vitesse de cette réaction en fonction des constantes de vitesse et de la concentration du réactif. Indiquer si la réaction possède un ordre.

**Q4.** Exprimer l'énergie d'activation apparente de cette réaction et la calculer.

**Q5.** Justifier que la longueur de chaîne  $L$  soit définie comme  $L = v_3/v_2$ . Exprimer  $L$  en fonction des constantes de vitesse et de la concentration en  $C_2H_6$ .

**Q6.** On se place au début de la réaction tant que l'avancement reste faible. Calculer la concentration en  $C_2H_6$  dans les conditions de l'étude en supposant  $C_2H_6$  gaz parfait. En déduire la valeur de la longueur de chaîne. Commenter.

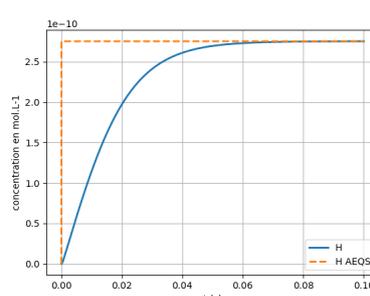
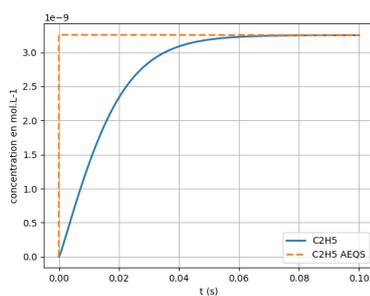
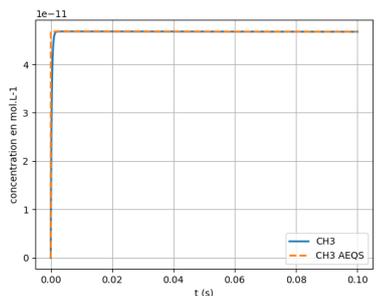
On souhaite valider (ou non) l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

**Q7.** Dans le cadre de l'approximation de l'état quasi-stationnaire, exprimer la concentration des intermédiaires réactionnels en fonction des constantes de vitesse et éventuellement de la concentration en  $C_2H_6$ .

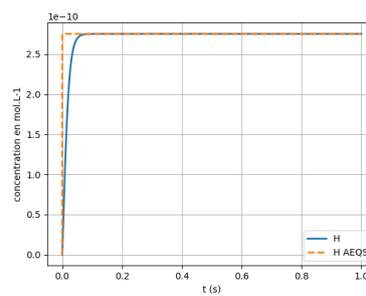
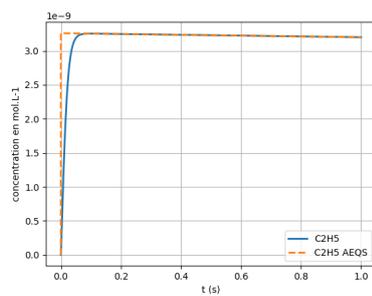
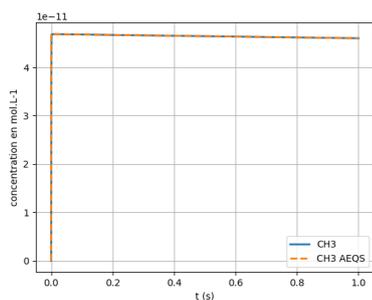
On souhaite tracer l'évolution de la concentration des intermédiaires réactionnels, d'une part par résolution numérique du système d'équations différentielles à l'aide de la méthode d'Euler, et d'autre part dans le cadre de l'approximation de l'état quasi-stationnaire.

**Q8.** Compléter les lignes 22, 46 à 50, 53 à 60, 74 à 76 du script fourni dans le document 2. Pour calculer les nouvelles concentrations (lignes 53 à 60), on utilisera à bon escient les vitesses des différents actes (lignes 46 à 50).

Q9. On obtient les tracés suivants. L'expression de la vitesse obtenu en Q3 est-elle valide ?



Durée de la simulation :  $t = 0,10$  s



Durée de la simulation :  $t = 1$  s

### Document 1 : Les mécanismes en chaîne

Lors d'un mécanisme en chaîne, le passage des réactifs aux produits de la réaction a lieu grâce à une succession d'actes élémentaires dont certains peuvent se répéter indépendamment du premier acte. L'approximation de l'état quasi-stationnaire peut être appliqué aux intermédiaires réactionnels pour ce type de mécanisme.

Les actes élémentaires d'un mécanisme en chaîne peuvent être regroupés en différentes phases :

- *la phase d'initiation* (ou d'amorçage) comporte l'acte d'amorçage et, si nécessaire, des actes de transferts : elle conduit à l'intermédiaire réactionnel porteur de chaîne et parfois à des produits dits mineurs.  
Il faut un apport d'énergie d'origine extérieure pour casser la liaison qui mène aux produits. Celle-ci peut être fournie par chauffage ( $\Delta$ ), par irradiation UV ( $h\nu$ ) ou par introduction d'initiateurs qui se décomposent très facilement et facilitent ensuite la formation du porteur de chaîne (peroxyde RO-OR  $\rightarrow$  2 RO $\cdot$ ) ;
- *la phase de propagation*, comporte toujours au moins deux actes élémentaires différents faisant intervenir au moins deux intermédiaires réactionnels qui sont alternativement consommés puis régénérés. Cette séquence réactionnelle est fermée sur elle-même et peut se répéter un grand nombre de fois, indépendamment de l'acte d'initiation : il apparaît ainsi une chaîne réactionnelle dont la séquence fermée constitue le maillon. Les intermédiaires réactionnels qui interviennent dans le maillon sont appelés intermédiaires porteurs de chaînes. Lors du maillon, sont produits les produits dits majeurs : le bilan de la séquence fermée correspond au bilan macroscopique principal de la réaction ;
- *la phase de rupture* (ou de terminaison), au cours de laquelle un porteur de chaînes disparaît, ce qui bloque la propagation de la réaction. Les produits formés lors de cette phase peuvent constituer des produits mineurs de la réaction.

On appelle longueur de chaîne, notée L, le nombre de maillons que peut effectuer le porteur de chaînes avant d'être détruit.

On la définit cinétiquement comme le rapport de la vitesse de disparition du porteur de chaînes dans la phase de propagation sur sa vitesse d'apparition dans la phase d'initiation.

Si la longueur de chaîne est grande alors les produits créés par la phase de propagation sont majoritaires (produits majeurs) devant ceux créés par les phases d'initiation ou de rupture très minoritaires (produits mineurs).

## Document 2 : Script du programme Python

```
1 # Décomposition thermique de l'éthane
2
3 import matplotlib.pyplot as plt
4
5 # constantes de vitesse
6 k1 = 1.7e-3
7 k2 = 5.0e5
8 k3 = 3.9e4
9 k4 = 6.7e7
10 k5 = 7.6e9
11
12 # paramètres du modèle d'Euler
13 temps = 0.1
14 tau = 0.000001
15
16 # initialisation des listes
17
18 # temps
19 T = [0]
20
21 # concentrations
22 C2H6 =
23 CH4 = [0]
24 H2 = [0]
25 C2H4 = [0]
26 C4H10 = [0]
27 CH3 = [0]
28 C2H5 = [0]
29 H = [0]
30
31 # concentrations des IR par AEQS
32 CH3_AEQS = [0]
33 C2H5_AEQS = [0]
34 H_AEQS = [0]
35
36 # méthode d'Euler
37
38 nbpoints = int(temps/tau)
39
40 for k in range(nbpoints):
41
42     # ajout d'un temps
43     T.append(T[-1]+tau)
44
45     # expressions des vitesses instantanées
46     v1 =
47     v2 =
48     v3 =
49     v4 =
50     v5 =
51
52     # calcul des nouvelles concentrations
53     a =
54     b =
55     c =
56     d =
57     e =
58     f =
59     g =
60     h =
61
62     # stockage des concentrations
63     C2H6.append(a)
64     CH4.append(b)
65     H2.append(c)
66     C2H4.append(d)
67     C4H10.append(e)
68     CH3.append(f)
69     C2H5.append(g)
70     H.append(h)
71
72     # calcul et ajout des concentrations des IR
73     # par les formules obtenues dans le cadre de l'AEQS
74     CH3_AEQS.append()
75     C2H5_AEQS.append()
76     H_AEQS.append()
```

```
77
78 # Tracé des courbes
79
80 plt.figure("CH3")
81 plt.plot(T,CH3,label="CH3",linewidth=2)
82 plt.plot(T,CH3_AEQS,label="CH3 AEQS",linewidth=2,linestyle="--")
83 plt.xlabel("t (s)")
84 plt.ylabel("concentration en mol.L-1")
85 plt.legend(loc="lower right")
86 plt.grid(True)
87 plt.show()
88
89 plt.figure("C2H5")
90 plt.plot(T,C2H5,label="C2H5",linewidth=2)
91 plt.plot(T,C2H5_AEQS,label="C2H5 AEQS",linewidth=2,linestyle="--")
92 plt.xlabel("t (s)")
93 plt.ylabel("concentration en mol.L-1")
94 plt.legend(loc="lower right")
95 plt.grid(True)
96 plt.show()
97
98 plt.figure("H")
99 plt.plot(T,H,label="H",linewidth=2)
100 plt.plot(T,H_AEQS,label="H AEQS",linewidth=2,linestyle="--")
101 plt.xlabel("t (s)")
102 plt.ylabel("concentration en mol.L-1")
103 plt.legend(loc="lower right")
104 plt.grid(True)
105 plt.show()
```

**Données :**

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Conversion d'unités :

$T (\text{K}) = T (\text{°C}) + 273$

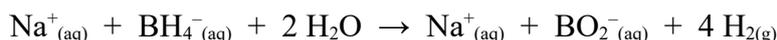
$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

### Problème n°3 : La filière hydrogène (d'après Mines-Ponts PSI 2022)

#### *Production de dihydrogène par hydrolyse catalytique du tétrahydruroborate de sodium*

« L'hydrogène est un des vecteurs énergétiques de demain même si les complications liées à sa production et à son stockage limitent son développement. L'hydrolyse, catalysée du tétrahydruroborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), est une alternative intéressante pour le stockage et la production embarqués d'hydrogène car, en présence d'eau et d'un catalyseur, cet hydrure chimique produit de façon contrôlée de l'hydrogène pur et du métaborate de sodium. »

En présence d'un catalyseur adapté, le tétrahydruroborate de sodium est décomposé par l'eau pour produire du dihydrogène selon l'équation suivante :



**Q1.** Déterminer le volume  $V(\text{H}_2)$  de dihydrogène que l'on peut générer à partir de  $V = 1,0 \text{ L}$  de solution aqueuse de concentration  $C = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en ions sodium  $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$  et en ions tétrahydruroborate  $\text{BH}_4^-_{(\text{aq})}$  (on se placera dans les conditions standard de température et de pression :  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $P = 1 \text{ bar}$  et la dihydrogène sera considéré comme un gaz parfait).

**Q2.** La réaction d'hydrolyse peut être catalysée par des catalyseurs à base de platine. Le volume de dihydrogène obtenu sera-il plus élevé si on réalise la réaction en présence de platine ? Justifier.

#### *Stockage du dihydrogène*

S'il n'est pas préparé « à la demande » comme avec l'hydrolyse du tétrahydruroborate de sodium, un des problèmes de l'utilisation du dihydrogène comme vecteur énergétique est son stockage. Des alliages à base de fer et de titane permettent le stockage du dihydrogène. Dans ces composés, l'hydrogène est stocké sous forme atomique (H) et non pas moléculaire ( $\text{H}_2$ ).

L'alliage utilisé ici a une structure cubique dans laquelle les atomes de fer occupent les sommets de la maille cubique et un atome de titane son centre.

Les sites octaédriques de la structure sont de deux types : type A (situés au milieu de chaque arête) et type B (situés au centre de chaque face).

**Q3.** Représenter la maille cubique de l'alliage de fer/titane en perspective et en projection cotée.

**Q4.** Montrer que les atomes de fer et de titane sont en contact entre eux mais pas les atomes de fer entre eux. En déduire la valeur du paramètre de maille  $a$ .

**Q5.** Déterminer la formule brute de cette alliage.

**Q6.** Déterminer les coordinences Fe/Ti et Ti/Fe.

**Q7.** Calculer la compacité de l'alliage.

**Q8.** Calculer la densité de l'alliage.

**Q9.** Les sites octaédriques de type B sont-ils des octaèdres réguliers ? Seront-ils déformés après l'introduction d'un atome d'hydrogène ? Justifier en calculant le rayon du site octaédrique.

Des atomes d'hydrogène occupent la totalité des sites octaédriques de type B.

**Q10.** Déterminer la formule brute de cet « alliage hydrogéné ».

**Q11.** Calculer le volume molaire  $V_m'$  du dihydrogène  $H_2$  stocké dans ce composé en supposant qu'il en occupe tout le volume (on prendra pour valeur de  $a$  celle trouvée à la question Q3). Comparer au volume molaire  $V_m$  d'un gaz parfait à  $T = 25\text{ °C}$  et  $P = 1\text{ bar}$ . Conclure.

**Données :**

Constante d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314\text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Rayons métalliques :  $R(\text{Fe}) = 127\text{ pm}$  ;  $R(\text{Ti}) = 146\text{ pm}$

Rayon atomique de l'hydrogène :  $R(\text{H}) = 25\text{ pm}$

Masses molaires :  $M(\text{Fe}) = 55,8\text{ g.mol}^{-1}$  ;  $M(\text{Ti}) = 47,9\text{ g.mol}^{-1}$

Masse volumique de l'eau :  $\rho_{\text{eau}} = 1000\text{ kg.m}^{-3}$

Conversion d'unités :

$T(\text{K}) = T(\text{°C}) + 273$

$1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$