

**DS n°2 – CORRECTION
CINÉTIQUE – CRISTALLOGRAPHIE**

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

1.
Un catalyseur est une espèce qui **accélère une réaction chimique sans intervenir dans le bilan**.
Dans le mécanisme, il est **consommé puis régénéré**.

2.
 $v = d[P_2]/dt = v_3$
 $v = k_3 \cdot [ES']$

3.
L'AEQS à ES' donne :
 $d[ES']/dt = 0 = v_2 - v_3$
 $k_2 \cdot [ES] - k_3 \cdot [ES'] = 0$
 $k_2 \cdot [ES] = k_3 \cdot [ES']$

4.
La conservation de la matière sur l'enzyme donne :
 $[E]_0 = [E] + [ES] + [ES']$

5.
 $[E]_0 = [E] + [ES] + [ES']$

$$v = v_3 = v_2 = k_2 \cdot [ES]$$

Pour la formation de ES, l'équilibre atteint donne $K_s = [ES]/([E] \cdot [S])$.
 $[E] = [ES]/(K_s \cdot [S])$

$$[ES'] = (k_2/k_3) \cdot [ES]$$

Il vient : $[E]_0 = [ES]/(K_s \cdot [S]) + [ES] + (k_2/k_3) \cdot [ES]$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{\frac{1}{K_s \cdot [S]} + 1 + \frac{k_2}{k_3}} = \frac{[E]_0}{\frac{1}{K_s \cdot [S]} + \frac{k_3 + k_2}{k_3}}$$

$$v = k_2 \cdot [ES] \text{ donne : } v = \frac{k_2 \cdot [E]_0}{\frac{1}{K_s \cdot [S]} + \frac{k_3 + k_2}{k_3}}$$

En multipliant numérateur et dénominateur par $[S]$ et par $k_3/(k_2+k_3)$, il vient :

$$v = \frac{\frac{k_2 \cdot k_3}{k_2 + k_3} \cdot [E]_0 \cdot [S]}{\frac{k_3}{(k_2 + k_3) \cdot K_s} + [S]}$$

On obtient la forme voulue : $v = \frac{A \cdot [S]}{B + [S]}$ avec $A = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_2 + k_3} \cdot [E]_0$ et $B = \frac{k_3}{(k_2 + k_3) \cdot K_s}$.

6.1.

$$v = \frac{A \cdot [S]}{B + [S]}$$

Quand $[S] \gg B$ alors $B + [S] \approx [S]$ et $v_m = A$.

$$v_m = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_2 + k_3} \cdot [E]_0$$

6.2.

On a établi en 5. : $[ES] = \frac{[E]_0}{\frac{1}{K_s \cdot [S]} + \frac{k_2 + k_3}{k_3}}$

Dans des conditions de saturation du substrat $[S] \gg B$:

$$[S] \gg \frac{k_3}{(k_2 + k_3) \cdot K_s} \text{ soit } K_s \cdot [S] \gg \frac{k_3}{k_2 + k_3} \text{ puis } \frac{1}{K_s \cdot [S]} \ll \frac{k_2 + k_3}{k_3}$$

$$[ES] = \frac{[E]_0}{\frac{k_2 + k_3}{k_3}} = \frac{k_3}{k_2 + k_3} \cdot [E]_0$$

or $[ES'] = (k_2/k_3) \cdot [ES]$

$$[ES'] = \frac{k_2}{k_2 + k_3} \cdot [E]_0$$

$$\frac{[E]_0}{[ES']} = \frac{k_2 + k_3}{k_2}$$

7.1.

On réalise une linéarisation de Lineweaver-Burk :

$$\frac{1}{v} = \frac{B + [S]}{A \cdot [S]}$$
$$\frac{1}{v} = \frac{B}{A} \times \frac{1}{[S]} + \frac{1}{A}$$

On trace $1/v$ en fonction de $1/[S]$, on obtient une droite de pente B/A et d'ordonnée à l'origine $1/A$.
On peut ainsi calculer A puis B .

7.2.

$$\frac{A}{[E]_0} = \frac{k_2 \cdot k_3}{k_2 + k_3} = 0,096 \text{ s}^{-1} \text{ et } \frac{[E]_0}{[ES']} = \frac{k_2 + k_3}{k_2} = 2,44$$

En faisant le produit, on obtient $k_3 = 0,096 \times 2,44$
 $k_3 = 0,234 \text{ s}^{-1}$

$$\frac{[E]_0}{[ES']} = \frac{k_2 + k_3}{k_2} = 1 + \frac{k_3}{k_2} = 2,44$$

$$k_2 = k_3 / 1,44$$

$$k_2 = 0,162 \text{ s}^{-1}$$

$$B = \frac{k_3}{(k_2 + k_3) \cdot K_s} \text{ donne } K_s = \frac{k_3}{(k_2 + k_3) \cdot B}$$

$$K_s = 0,225 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}$$

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

Q1.

Un intermédiaire réactionnel est une espèce qui n'apparaît pas dans le bilan.

Il est **formé puis consommé** lors du mécanisme réactionnel.

réactif : C₂H₆

produits : C₂H₄, H₂, C₄H₁₀

intermédiaires réactionnels : CH₃, C₂H₅, H

Q2.

Il est commode de commencer par repérer la phase de propagation : étapes 3 et 4 (étape 3 : C₂H₅ est consommé et H formé, puis à l'étape 4, H est consommé et C₂H₅ reformé, il est alors possible de repartir de l'étape 3).

Les phases d'initiation sont les étapes 1 et 2 dont le but est de former C₂H₅.

L'étape 5 est la phase de terminaison avec la disparition de C₂H₅.

Phase d'initiation : étapes 1 et 2

Phase de propagation : étapes 3 et 4

Phase de terminaison : étape 5

Les **produits majeurs** sont formés dans la phase de propagation : **C₂H₄ et H₂**.

Les **produits mineurs** sont formés dans les phases d'initiation et de terminaison : **CH₄ et C₄H₁₀**.

Les **porteurs de chaînes** sont les intermédiaires réactionnels intervenant dans la phase de propagation : **C₂H₅ et H**.

Le bilan macroscopique principal de la réaction correspond à la somme des deux actes de la phase de propagation : **C₂H₆ = C₂H₄ + H₂**.

Q3.

$$v = d[\text{C}_2\text{H}_4]/dt = v_3$$

D'après le document 1, l'AEQS est applicable aux intermédiaires réactionnels dans un mécanisme en chaîne.

$$d[\text{CH}_3]/dt = 0 = 2.v_1 - v_2 \qquad 2.v_1 = v_2 \qquad (1)$$

$$d[\text{C}_2\text{H}_5]/dt = 0 = v_2 - v_3 + v_4 - 2.v_5 \qquad v_2 + v_4 = v_3 + 2.v_5 \qquad (2)$$

$$d[\text{H}]/dt = 0 = v_3 - v_4 \qquad v_3 = v_4 \qquad (3)$$

(2) et (3) donnent $v_2 = 2.v_5$

et donc $v_1 = v_5$ avec (1)

$$v = v_3 = k_3.[\text{C}_2\text{H}_5]$$

$$v_1 = v_5 \text{ donne } k_1.[\text{C}_2\text{H}_6]^2 = k_5.[\text{C}_2\text{H}_5]^2$$

$$[\text{C}_2\text{H}_5] = (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]$$

$$\text{Il vient : } v = k_3.(k_1/k_5)^{1/2} \cdot [\text{C}_2\text{H}_6]$$

La réaction possède un ordre 1 vis à vis de C₂H₆.

Q4.

Chaque acte élémentaire suit la loi d'Arrhénius : $k_i = A_i \cdot \exp(E_{ai}/RT)$

$$k_{app} = k_3 \cdot (k_1/k_5)^{1/2}$$

Il vient $E_{a,app} = E_{a3} + 1/2 \cdot E_{a1} - 1/2 \cdot E_{a5}$

$$E_{a,app} = 312,2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Q5.

C₂H₅ est le porteur de chaînes créé dans la phase d'initiation.

Sa vitesse de formation dans la phase d'initiation vaut v_2 , sa vitesse de disparition dans la phase de propagation vaut v_3 .

On a donc $L = v_3/v_2$.

$$v_3 = k_3 \cdot [C_2H_5]$$

$$v_2 = 2 \cdot v_5 = 2 \cdot k_5 \cdot [C_2H_5]^2$$

$$L = \frac{k_3}{2 \cdot k_5 \cdot [C_2H_5]}$$

On a montré $[C_2H_5] = (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [C_2H_6]$.

$$L = \frac{k_3}{2 \cdot \sqrt{k_1 \cdot k_5} \cdot [C_2H_6]}$$

Q6.

C₂H₆ gaz parfait : $P(C_2H_6) \cdot V = n(C_2H_6) \cdot R \cdot T$

$$[C_2H_6] = n(C_2H_6)/V = P(C_2H_6)/(RT)$$

Au début de la réaction, tant que l'avancement reste faible $P(C_2H_6) \approx P$.

$$P = 0,5 \text{ bar} = 5 \cdot 10^4 \text{ Pa} \text{ et } T = 600 \text{ °C} = 873 \text{ K}$$

$$[C_2H_6] = 6,89 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$[C_2H_6] = 6,89 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

$$L = 787$$

$$L \approx 800$$

Cela signifie qu'un porteur de chaîne créée dans la phase de propagation réalise environ 800 cycles de propagation avant de disparaître.

Les produits majeurs (C₂H₄ et H₂) seront bien majoritaires devant les produits mineurs (CH₄ et C₄H₁₀).

Q7.

On a déjà : $[C_2H_5] = (k_1/k_5)^{1/2} \cdot [C_2H_6]$

La relation (1) : $2 \cdot v_1 = v_2$ donne : $2 \cdot k_1 \cdot [C_2H_6]^2 = k_2 \cdot [CH_3] \cdot [C_2H_6]$

$$\text{donc } [CH_3] = (2 \cdot k_1/k_2) \cdot [C_2H_6]$$

La relation (3) : $v_3 = v_4$ donne $k_3 \cdot [C_2H_5] = k_4 \cdot [H] \cdot [C_2H_6]$

$$[H] = (k_3/k_4) \cdot [C_2H_5]/[C_2H_6]$$

$$[H] = (k_3/k_4) \cdot (k_1/k_5)^{1/2}$$

Q8.

22 $C_2H_6 = [6.89e-3]$

46 $v_1 = k_1 * C_2H_6[-1]**2$

47 $v_2 = k_2 * CH_3[-1] * C_2H_6[-1]$

48 $v_3 = k_3 * C_2H_5[-1]$

49 $v_4 = k_4 * H[-1] * C_2H_6[-1]$

50 $v_5 = k_5 * C_2H_5[-1]**2$

53 $a = C_2H_6[-1] + \tau * (-2*v_1 + v_1 - v_2 - v_4)$

54 $b = CH_4[-1] + \tau * (v_2)$

55 $c = H_2[-1] + \tau * (v_4)$

56 $d = C_2H_4[-1] + \tau * (v_3)$

57 $e = C_4H_{10}[-1] + \tau * (v_5)$

58 $f = CH_3[-1] + \tau * (2*v_1 - v_2)$

59 $g = C_2H_5[-1] + \tau * (v_2 - v_3 + v_4 - 2*v_5)$

60 $h = H[-1] + \tau * (v_3 - v_4)$

74 $CH_3_AEQS.append(2*k_1/k_2*C_2H_6[-1])$

75 $C_2H_5_AEQS.append((k_1/k_5)**0.5*C_2H_6[-1])$

76 $H_AEQS.append(k_3/k_4*(k_1/k_5)**0.5)$

Q9.

On remarque qu'après un léger temps d'induction estimé à 0,08 s (0,08 s pour H et C₂H₅ ; moins de 0,01 s pour H) les concentrations des intermédiaires réactionnels calculées dans le cadre de l'AEQS sont égales aux concentrations réelles, estimées par la méthode d'Euler.

L'AEQS est donc applicable aux intermédiaires réactionnels, l'expression de la vitesse établie en Q3 est valide (après 0,08 s).

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

Q1.

$$n(\text{Na}^+) = n(\text{BH}_4^-) = C.V = 1 \text{ mol}$$

D'après la stœchiométrie de la réaction de décomposition qui est totale, $n(\text{H}_2)/4 = n(\text{BH}_4^-)/1$.

$$n(\text{H}_2) = 4 \text{ mol}$$

H_2 est considéré comme un gaz parfait, $V(\text{H}_2) = n(\text{H}_2).R.T/P$ avec $T = 298 \text{ K}$ et $P = 10^5 \text{ Pa}$.

$$V(\text{H}_2) = 0,099 \text{ m}^3$$

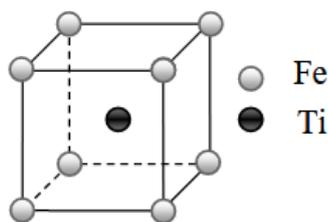
$$V(\text{H}_2) = 99 \text{ L}$$

Q2.

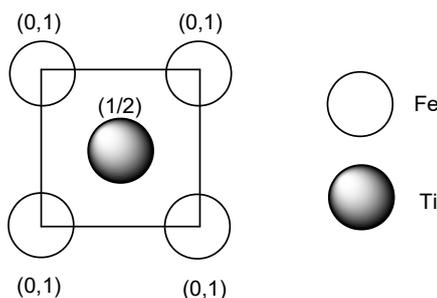
Un catalyseur n'influe que sur la cinétique de la réaction. L'utilisation d'un catalyseur ne change pas l'avancement maximal de la réaction.

Le volume de H_2 obtenu sera le même en présence ou non de catalyseur.

Q3.



perspective



projection cotée

Q4.

Supposons que les atomes de Fe soient en contact sur l'arête : $a = 2.R(\text{Fe})$

$$a = 254 \text{ pm}$$

Calculons l'espace disponible sur la diagonale du cube entre deux atomes de Fe :

$$a\sqrt{3} = 2.R(\text{Fe}) + 2.R_{\text{site}}$$

$$R_{\text{site}} = 93 \text{ pm}$$

$R(\text{Ti}) = 146 \text{ pm}$ donc il n'y a pas la place pour le Ti.

Il n'y a donc pas de contact entre atomes de Fe.

Supposons le contact Fe/Ti sur la diagonale du cube : $a\sqrt{3} = 2.R(\text{Fe}) + 2.R(\text{Ti})$

$$a = 315 \text{ pm}$$

On vérifie que sur l'arête $a = 315 \text{ pm} > 2.R(\text{Fe}) = 254 \text{ pm}$.

Il y a donc contact Fe/Ti mais pas Fe/Fe.

$$a = 315 \text{ pm}$$

Q5.

population en Fe : $8 \times 1/8 = 1$

population en Ti : $1 \times 1 = 1$

formule brute : FeTi

Q6.

coordinance Ti/Fe = 8

L'atome de Ti au centre du cube possède 8 voisins Fe aux sommets du cube.

coordinance Fe/Ti = 8

L'atome de Fe au sommet du cube possède 8 voisins Ti au centre des 8 cubes qui partagent le sommet.

Q7.

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R(\text{Fe})^3 + 1 \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot R(\text{Ti})^3}{a^3}$$

$$C = \frac{1 \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 127^3 + 1 \times \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot 146^3}{315^3}$$

$$C = 0,69$$

Q8.

$$\rho = \frac{1 \times \frac{M(\text{Fe})}{N_A} + 1 \times \frac{M(\text{Ti})}{N_A}}{a^3}$$

$$M(\text{Fe}) = 55,8 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } M(\text{Ti}) = 47,9 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot \text{mol}^{-1}$$

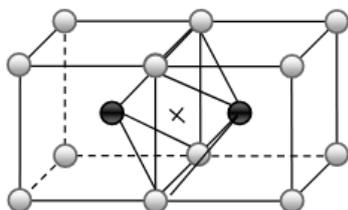
$$a = 315 \cdot 10^{-12} \text{ m}$$

$$\rho = 5511 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$d = \rho / \rho_{\text{eau}} \text{ avec } \rho_{\text{eau}} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$d = 5,51$$

Q9.



Les arêtes de l'octaèdre n'ont pas toutes la même longueur. Certaines ont pour longueur a (entre atomes de Fe) et d'autres $a\sqrt{3}/2$ (entre atomes de Fe et Ti).

Les sites octaédriques de type B ne sont pas des octaèdres réguliers.

Calcul de la taille du site sans déformation

$$\text{contact entre atomes de Ti : } 2 \cdot R(\text{Ti}) + 2 \cdot R(\text{O}) = a$$

$$R(\text{O}) = (315 - 2 \times 146) / 2$$

$$R(\text{O}) = 12 \text{ pm}$$

$$\text{contact entre atomes de Fe : } 2 \cdot R(\text{Fe}) + 2 \cdot R(\text{O}) = a\sqrt{2}$$

$$R(\text{O}) = (315 \times \sqrt{2} - 2 \times 127) / 2$$

$$R(\text{O}) = 96 \text{ pm}$$

La première condition est plus restrictive.

L'atome H ($R(\text{H}) = 25 \text{ pm}$) ne peut pas s'insérer dans le site O ($R(\text{O}) = 12 \text{ pm}$) sans déformation.

Q10.

population en H : $6 \times 1/2 = 3$

formule brute : FeTiH₃

Q11.

Il y a donc 3 atomes d'H dans a³.

1 mol de H₂ soit 2 mol d'atomes H occupent le volume $V_m' = 2 \cdot N_A \cdot a^3 / 3$

$$V_m' = 2 \times 6,02 \cdot 10^{23} \times (315 \cdot 10^{-12})^3 / 3 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$$

$$V_m' = \mathbf{0,0125 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$V_m = n \cdot R \cdot T / P$ avec $n = 1 \text{ mol}$, $T = 298 \text{ K}$ et $P = 10^5 \text{ Pa}$

$$V_m = 0,0248 \text{ m}^3$$

$$V_m = \mathbf{24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}}$$

$$V_m' (0,0125 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1}) \ll V_m (24,8 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1})$$

Le volume molaire du dihydrogène stocké est nettement inférieur (de 3 ordres de grandeur) à celui de H₂ gazeux, ce mode de stockage est donc très intéressant.