

DS 05 : Cinétique

Durée : 3h

Le sujet se compose de deux problèmes (CCP 2016 et Centrale 2016) ainsi que de deux exercices (parties de problèmes de E3A 2014 et Mines 2010). Le sujet étant à priori très long, gérez bien votre temps pour traiter les 4 sujets.

I) Détermination du coefficient de transfert d'un polluant dans une colonne d'absorption [CCP PC Modélisation 2016]

I. Présentation du problème

Les procédés d'absorption sont souvent utilisés pour la dépollution des gaz. Ces procédés reposent sur l'absorption préférentielle du gaz polluant par un solvant et sont la plupart du temps mis en oeuvre dans des colonnes d'absorption (figure 1). Lors du contact entre les deux phases (gazeuse et liquide), le polluant est transféré du gaz vers le solvant. On récupère un gaz purifié en sortie haute de colonne et le solvant chargé du polluant en pied de colonne. Un exemple courant est l'absorption du dioxyde de carbone présent dans les gaz de combustion à l'aide d'un solvant aminé pour éviter de rejeter ce gaz à effet de serre directement dans l'atmosphère.

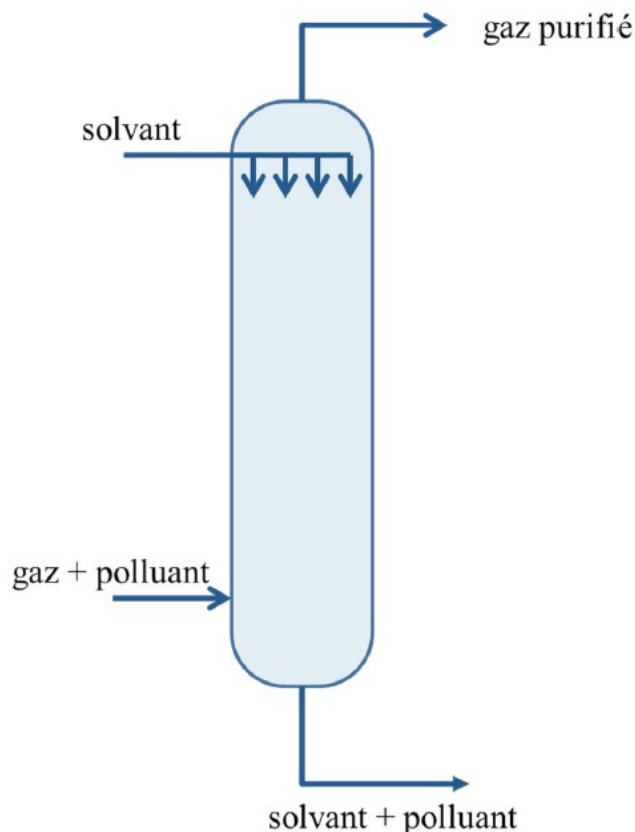


Figure 1 – Schéma d'une colonne d'absorption utilisée dans l'industrie pour la dépollution d'un gaz

Pour dimensionner les colonnes d'absorption, on a besoin de connaître la conductance de transfert du polluant dans le solvant (notée k_L unité : $m.s^{-1}$). Pour déterminer ce paramètre, on réalise une étude dans un réacteur de laboratoire dont les conditions de fonctionnement sont beaucoup plus simples et beaucoup mieux définies que dans une véritable colonne d'absorption. Le réacteur de

laboratoire utilisé est un réacteur biphasique gaz-liquide.

Une des spécificités de ce réacteur est qu'il est alimenté par un débit variable de polluant qui est ajusté au cours du temps de manière à maintenir la pression de la phase gazeuse constante (figure 2). Au cours d'une expérience, on enregistre le débit molaire de polluant A qui entre dans le réacteur en fonction du temps. D'après la loi de Dalton, la pression totale est égale à la somme des pressions partielles des espèces dans la phase gazeuse. Comme A est seul dans la phase gazeuse, la pression totale P_{tot} est égale à la pression partielle de A, notée P_A . On suppose que le réacteur est isotherme.

La détermination directe de la conductance de transfert d'un polluant dans un solvant n'est pas aisée. On procède en deux étapes pour la déterminer :

- on détermine d'abord la valeur du produit $k_L a$, où a est l'aire interfaciale entre le liquide et le gaz par unité de volume de la phase liquide (unité de a : $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$), grâce à une première expérience où le seul phénomène qui a lieu est l'absorption physique du polluant A dans le solvant ;
- on détermine ensuite les valeurs des deux paramètres k_L et a de manière indépendante grâce à une seconde expérience avec le même solvant mais qui contient cette fois-ci un réactif B qui réagit avec le gaz polluant A (absorption physique avec réaction chimique). On supposera que la réaction chimique en phase liquide s'écrit : $A + B \rightarrow \text{produits}$.

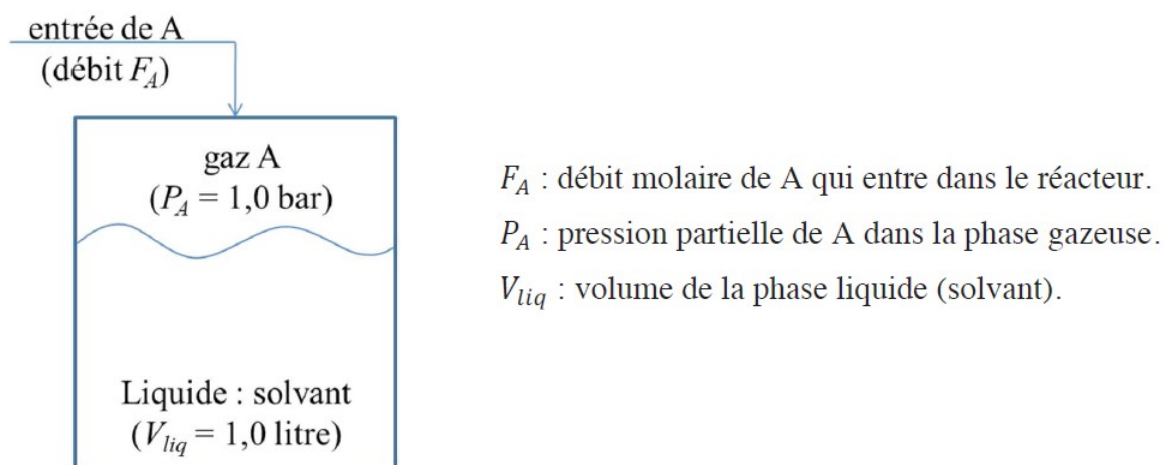


Figure 2 – Schéma du réacteur de laboratoire utilisé pour la détermination de la conductance de transfert du polluant A.

II. Modélisation des phénomènes

Dans cette partie, on demande d'établir les modèles qui vont représenter l'évolution du débit molaire d'entrée F_A en fonction du temps. Les modèles sont obtenus en réalisant des bilans de matière.

II.1 Cas où le solvant ne contient pas le réactif B

Q1.1) On considère tout d'abord l'absorption du polluant A dans le solvant (cas où le solvant ne contient pas le réactif B). Le phénomène qui régit le transfert de A à l'interface entre les deux phases est la diffusion, phénomène localisé au niveau de la couche limite située à proximité de l'interface (zone délimitée par des pointillés sur la figure 3).

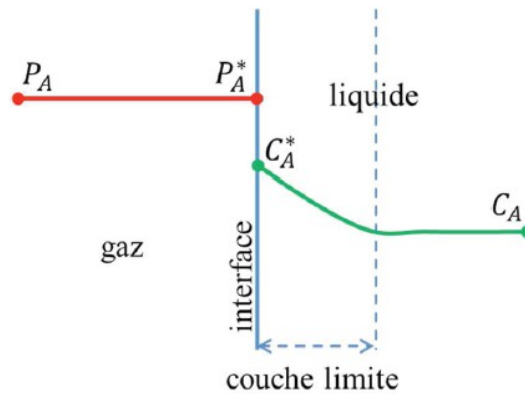


Figure 3 – Schéma représentant l'interface gaz – liquide.

La pression à l'interface P_A^* est égale à la pression partielle P_A dans la phase gazeuse car le polluant A est seul dans cette phase. La pression dans la phase gazeuse est maintenue constante ($P_A^* = P_A = 1,0 \text{ bar}$). A l'interface, la loi de Henry permet de relier la pression P_A^* et la concentration C_A^* .

D'après cette loi, la concentration de gaz dissous dans un liquide est proportionnelle à la pression partielle du gaz en contact avec le liquide à l'équilibre thermodynamique et à température constante. Calculer la valeur de la concentration C_A^* en mol.m^{-3} à partir de la loi de Henry. On donne la constante de Henry pour A : $H = 26,0 \text{ bar.L.mol}^{-1}$. On pourra s'appuyer sur l'analyse dimensionnelle pour écrire la loi de Henry.

Q1.2) Le débit molaire F_A^* qui traverse l'interface gaz-liquide vers le solvant s'écrit :

$$F_A^* = k_L \cdot a \cdot (C_A - C_A^*) \cdot V_{\text{liq}},$$

où C_A^* est la concentration du polluant à l'interface, C_A est la concentration de A dans le solvant (figure 3) et V_{liq} le volume de la phase liquide.

Vérifier que l'expression $k_L \cdot a \cdot (C_A - C_A^*) \cdot V_{\text{liq}}$ est bien homogène à un débit molaire.

Q1.3) Sachant qu'à l'instant initial la concentration C_A de A dans la phase liquide est nulle, expliquer qualitativement comment C_A va évoluer au cours du temps. Préciser le signe du terme $k_L \cdot a \cdot (C_A - C_A^*) \cdot V_{\text{liq}}$.

Q1.4) On considère que la phase gazeuse se comporte comme un réacteur ouvert parfaitement agité en régime permanent (il n'y a donc pas d'accumulation de A dans cette phase) dans lequel il n'y a pas de réaction (le gaz ne fait que transiter dans cette partie du réacteur). On précise que les grandeurs intensives (température, pression, concentration) dans un réacteur ouvert parfaitement agité sont identiques en tout point.

Ecrire le bilan de matière sur le polluant A dans la phase gazeuse. Préciser le terme d'entrée et le terme de sortie intervenant dans le bilan de matière.

Q1.5) La phase liquide est modélisée par un réacteur semi-fermé parfaitement agité fonctionnant en régime transitoire. Ce type de réacteur peut être considéré comme un réacteur fermé parfaitement agité (contenant initialement le solvant dans le cas présent) possédant une entrée permettant l'ajout

d'une espèce au cours du temps (le polluant A dans le cas présent).

Pour simplifier le problème, on suppose que le volume de la couche limite (zone à proximité de l'interface dans laquelle on observe un gradient de concentration du polluant dû à sa diffusion de l'interface vers la phase liquide, figure 3) est très faible et que la concentration de A dans la phase liquide est homogène. En d'autres termes, on considère que la concentration de A passe instantanément de C_A^* , à l'interface, à C_A dans la phase liquide comme indiqué sur le schéma de la figure 4.

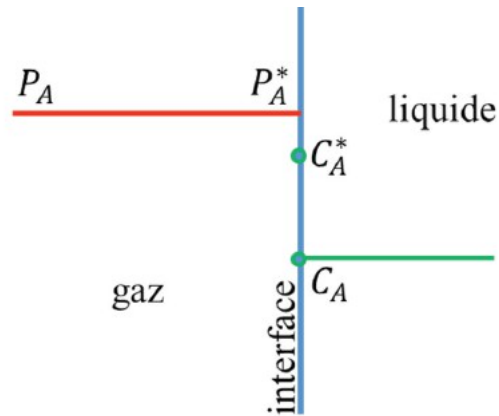


Figure 4 – Schéma simplifié de l'interface gaz-liquide.

Ecrire le bilan de matière sur le polluant A dans la phase liquide. Préciser le terme d'entrée et le terme d'accumulation.

Q1.6) Simplifier le bilan en considérant que le volume de la phase liquide reste constant au cours du temps.

Q1.7) Résoudre l'équation différentielle obtenue à la question précédente en considérant que la concentration initiale de A dans la phase liquide est nulle. On pourra effectuer un changement de variable. Donner l'expression de la concentration de A en fonction du temps.

Q1.9) Etablir l'expression du débit molaire F_A en fonction du temps. Vérifier l'homogénéité de la relation.

Q1.10) Préciser vers quelle valeur tend le débit molaire F_A pour des temps importants et indiquer vers quelle valeur tend la concentration C_A dans ce cas.

II.2 Cas où le réactif B est présent dans le solvant

Q2.1) On considère maintenant le cas où le réactif B est présent dans le solvant (à la concentration initiale C_{B0} de $1\,000,0\text{ mol.m}^{-3}$) et où il y a réaction entre A et B dans la phase liquide. Pour simplifier, on suppose que le réactif B ne passe pas dans la phase gazeuse (figure 5). On suppose également que la phase liquide est parfaitement agitée et que le volume reste constant. On précise que, comme dans le cas précédent, la concentration C_A de A dans la phase liquide est nulle à l'instant initial.

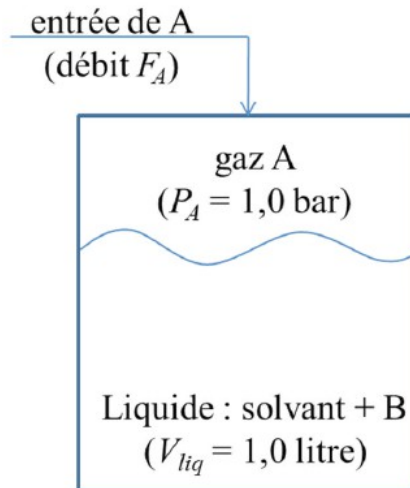


Figure 5 – Schéma du réacteur dans le cas de la deuxième expérience.

Le bilan de matière sur la phase gazeuse est-il modifié ? Justifier.

Q2.2) Des études préalables ont montré que la vitesse apparente de la réaction dans la phase liquide (notée v_{app}) est impactée par les phénomènes de diffusion de A dans la couche limite et qu'elle peut s'écrire sous la forme $v_{app} = a \cdot C_A^* \cdot \sqrt{D_A \cdot k \cdot C_B}$ pour une réaction d'ordre un par rapport à chacun des deux réactifs. D_A est la diffusivité de A dans la phase liquide ($1,83 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), k est la constante cinétique vraie de la réaction entre A et B ($k = 0,10 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) et C_B est la concentration de B dans la phase liquide.

Indiquer la dimension de v_{app} .

Q2.3) Ecrire le nouveau bilan de matière sur A dans la phase liquide en prenant en compte le nouveau terme correspondant à la réaction chimique (on fera particulièrement attention au signe).

Q2.4) Simplifier le bilan en considérant que le volume de la phase liquide reste constant.

Q2.5) Ecrire le bilan de matière sur B dans la phase liquide en considérant que la phase liquide est un réacteur fermé parfaitement agité.

Q2.6) Simplifier ce bilan en considérant que le volume de la phase liquide reste constant.

Q2.7) Donner le système de deux équations différentielles ordinaires qui régit l'évolution des concentrations de A et de B dans la phase liquide en fonction du temps.

II) Cinétique de la réaction d'oxydation du glucose [Centrale PC 2016]

Les enzymes sont des catalyseurs biologiques qui comportent un site actif sur lequel se fixe le substrat (réactif) et s'opère la transformation en produit. La structure du site actif est spécifique de la réaction qu'il catalyse et elle retrouve sa forme initiale après libération du (ou des) produits formés. L'enzyme glucose oxydase catalyse l'oxydation par le dioxygène du D-glucose en acide D-gluconique, appelés par la suite glucose et acide gluconique.



Figure 1 Structures spatiales des formes linéaires du D-glucose et de l'acide D-gluconique

1) Rôle d'un catalyseur

Le profil réactionnel d'une réaction est reproduit figure A du document réponse.

- Quelle(s) information(s) fournit ce profil réactionnel sur la réaction ?
- Tracer, sur cette figure, l'allure d'un profil réactionnel de cette même réaction catalysée.
- Expliciter l'influence de la catalyse sur la cinétique d'une réaction.

2) Modélisation de l'oxydation du glucose par le modèle de Michaelis-Menten

À 20 °C et en solution à pH tamponné égal à 7, on détermine expérimentalement, pour différentes concentrations initiales en glucose, la vitesse initiale v_0 de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase ; la glucose oxydase est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose. La courbe tracée figure 2 représente l'évolution de la vitesse initiale de cette réaction. La concentration en dioxygène dissous reste constante.

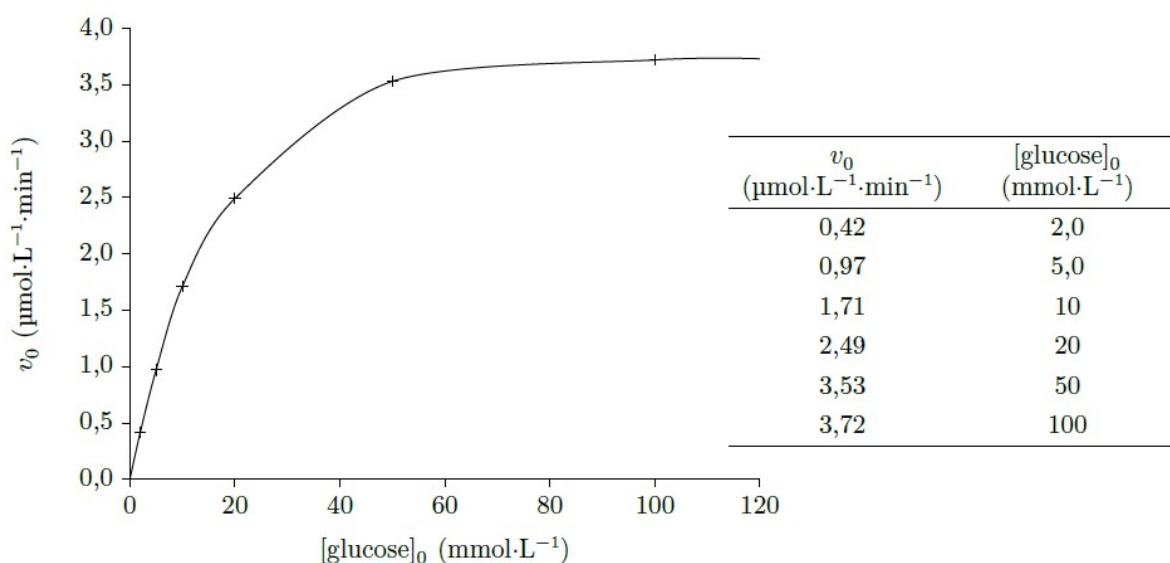


Figure 2 Évolution de la vitesse initiale d'oxydation du glucose

Le modèle choisi pour rendre compte de la cinétique de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène, catalysée par la glucose oxydase, est celui de Michaelis-Menten qui est un des modèles de mécanisme réactionnel les plus couramment utilisés pour les réactions catalysées par une enzyme. Ce mécanisme s'écrit :



où E désigne l'enzyme (glucose oxydase), S le substrat (glucose), ES le complexe enzyme-substrat formé et P le produit (acide gluconique) et où k_a , k'_a et k_b sont les constantes cinétiques des différentes étapes.

Le volume réactionnel est supposé constant au cours de la transformation du glucose en acide gluconique. On note $[X]$ la concentration de l'espèce X dans le milieu réactionnel à un instant t donné et $[X]_0$ cette concentration à l'instant initial. Le schéma de la figure 3 représente l'évolution temporelle des concentrations du substrat (S), du produit (P), de l'enzyme (E) et du complexe enzyme-substrat formé (ES) au cours de la réaction pour des valeurs relatives de constantes de vitesse k_a , k'_a et k_b .

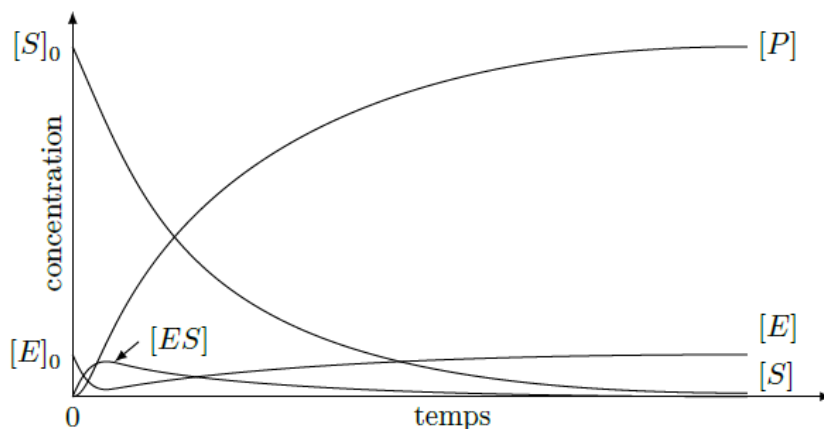


Figure 3 Évolution de la concentration dans le modèle de Michaelis-Menten

Le modèle de Michaelis-Menten présente trois caractéristiques principales au niveau cinétique :

- pour une concentration initiale donnée de substrat, notée $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à la concentration totale de l'enzyme, $[E]_0$;
- pour une concentration totale de l'enzyme $[E]_0$ et une faible concentration initiale de substrat $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit est proportionnelle à $[S]_0$;
- pour une concentration totale de l'enzyme $[E]_0$ et une forte concentration initiale de substrat $[S]_0$, la vitesse initiale de formation du produit devient indépendante de $[S]_0$ et atteint une valeur maximale v_{\max} .

À propos des résultats expérimentaux

- a) Écrire l'équation de la réaction d'oxydation du glucose par le dioxygène catalysée par la glucose oxydase.
- b) Comment obtenir expérimentalement la valeur de la vitesse initiale ? La réponse pourra s'appuyer sur un schéma.

c) Analyser l'allure de la courbe. Comment interpréter l'asymptote horizontale pour des valeurs élevées de la concentration initiale en glucose ?

À propos du modèle

d) Préciser pour quelle(s) espèce(s) chimique(s) l'approximation des états quasi-stationnaires est applicable et sur quel intervalle de temps.

e) Écrire la loi de conservation de l'enzyme à l'instant t , $[E]_0$ représentant la concentration initiale en enzyme.

f) Sachant que l'enzyme est introduite en proportions catalytiques par rapport au glucose, que peut-on dire de la concentration du glucose libre par rapport à la concentration totale du glucose ?

g) Montrer que l'expression de la vitesse v dans le cadre de ce modèle peut s'écrire :

$$v = \frac{v_{\max} [S]}{K_m + [S]}$$

Préciser l'expression de v_{\max} et de K_m .

Confrontation des résultats expérimentaux et du modèle

h) Quelle(s) caractéristique(s) cinétique(s) du modèle de Michaelis-Menten rend(ent) compte des résultats expérimentaux obtenus ?

i) Proposer une estimation de la valeur expérimentale de v_{\max} pour la réaction d'oxydation du glucose catalysée par la glucose oxydase.

j) À partir des résultats expérimentaux (figure 2), on réalise le tracé de Lineweaver-Burk, courbe représentative de $\frac{1}{v_0}$ en fonction de $\frac{1}{[\text{glucose}]_0}$ (figure 4). La courbe est ajustée par une fonction de référence affine, le carré du coefficient de corrélation linéaire associé r^2 est 0,9988. En déduire une seconde estimation de la valeur de v_{\max} . Commenter ce résultat et discuter de la donnée du carré du coefficient de corrélation linéaire r^2 pour la validation du modèle de Michaelis-Menten pour cette réaction.

III) Oxydation du tétrachlorure de silicium en silice ultra pure [E3A PSI 2014]

La méthode, réalisée à la pression atmosphérique, consiste à faire réagir de façon homogène SiCl_4 et le dioxygène en phase vapeur à l'intérieur d'un tube de quartz dans une zone chaude (1800 K) créée par un chalumeau ($\text{H}_2 + \text{O}_2$) en translation continue le long du tube, selon la réaction :

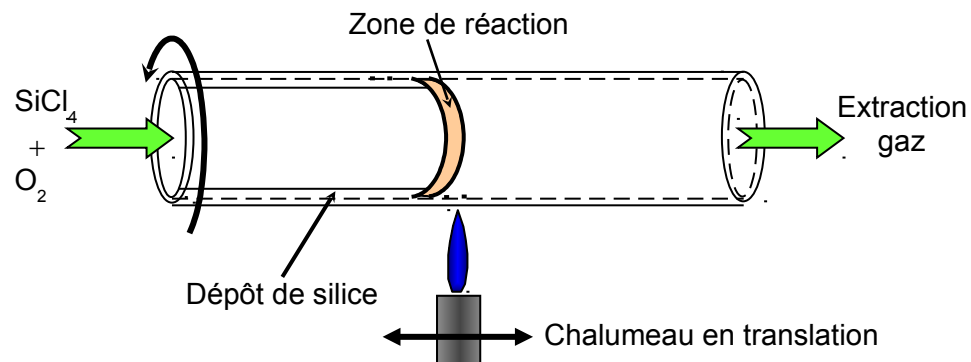
$$\text{SiCl}_{4(g)} + \text{O}_{2(g)} = \text{SiO}_{2(s)} + 2 \text{Cl}_{2(g)} \quad [4].$$


Figure 4

À la sortie du tube, un capteur approprié, à temps de réponse très court, fournit de façon instantanée la concentration $[\text{Cl}_2]$ du dichlore produit. Cette dernière permet de mesurer l'évolution de la concentration de SiCl_4 , notée $[\text{SiCl}_4]$ en fonction du temps. La concentration de SiCl_4 à l'entrée du four est $[\text{SiCl}_4]_0$. Le temps de transit des gaz dans la zone de réaction dépend du débit volumique des gaz introduits ; ainsi la concentration $[\text{SiCl}_4]$ variera-t-elle au cours du temps t .

1. Établir la relation liant les concentrations $[\text{Cl}_2]$, $[\text{SiCl}_4]$ et $[\text{SiCl}_4]_0$.

Cette réaction relève d'une cinétique du premier ordre par rapport à $[\text{SiCl}_4]$, avec une vitesse de réaction de la forme : $v_R = k [\text{SiCl}_4]$. Comme le dioxygène est introduit en excès, k est considéré comme une constante. L'avancement de la réaction [4] et le volume local de gaz, siège de la réaction sont respectivement notés ξ et V .

2. À partir de la définition de la vitesse volumique de réaction v_R , établir son expression en fonction de la dérivée de $[\text{SiCl}_4]$ par rapport au temps.
Exprimer la concentration $[\text{SiCl}_4]$ en fonction de $[\text{SiCl}_4]_0$, de k et du temps t .

Le tableau suivant fournit des relevés de la concentration mesurée $[\text{Cl}_2]$ en fonction du temps de réaction. Au départ, la concentration en SiCl_4 s'élève à $[\text{SiCl}_4]_0 = 60 \text{ mmol.L}^{-1}$.

t (s)	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0
$[\text{Cl}_2]$ (mmol/L)	0	90	112	118	119,5	119,8

3. Expliquer comment déterminer numériquement (ou graphiquement en utilisant le document-réponse) la constante de réaction k , puis donner une estimation de sa valeur.

La réaction se déroule sur une zone de longueur 2,5 cm (diamètre de la flamme du chalumeau) tandis que les réactifs se déplacent dans le tube avec une vitesse de 3,0 cm/s.

4. Montrer comment ces données permettent d'évaluer le pourcentage de SiCl_4 oxydé, donc le rendement de l'opération, noté r_{OX} .

IV) Désintégrations radioactives de l'uranium et datation du zircon [Mines PC 2010]

Lors de sa croissance, le zircon incorpore de l'uranium. Celui-ci possède naturellement deux isotopes (^{238}U et ^{235}U). Les chaînes de décroissance radioactive de ces différents isotopes conduisent respectivement à la formation de ^{206}Pb et ^{207}Pb .

- 1- Rappeler ce qu'est un isotope. Quel est l'ordre d'une décroissance radioactive? Dans ce cas, la constante de vitesse λ dépend-elle de la température?
- 2- Ecrire l'équation décrivant l'évolution du rapport $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$ des abondances en ^{235}U et ^{238}U en fonction du temps et des constantes de vitesse respectives λ_{235} et λ_{238} . Actuellement, le rapport des abondances entre isotopes 235 et 238 ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$) est d'environ 10^{-2} . Montrer qu'il y a deux milliards d'années, de l'uranium enrichi ($^{235}\text{U}/^{238}\text{U} > 3\%$) était naturellement disponible ($\lambda_{235}=0,98\cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1}$, $\lambda_{238}=0,14\cdot 10^{-9} \text{ an}^{-1}$).
- 3- En considérant que la concentration initiale en plomb du zircon est nulle, exprimer l'évolution du rapport $^{207}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ des concentrations en ^{207}Pb et ^{206}Pb dans un grain de zircon en fonction du temps. On considérera ce grain comme un système fermé.
- 4- Connaissant la composition isotopique actuelle de l'uranium et les constantes de vitesses de désintégration radioactives de l'uranium 235 et 238, montrer qu'une mesure de la composition isotopique du plomb actuellement présent dans ce grain de zircon permet de déterminer l'intervalle de temps entre sa formation et la période actuelle, c'est-à-dire de dater le minéral.

Annexe Centrale PC 2016

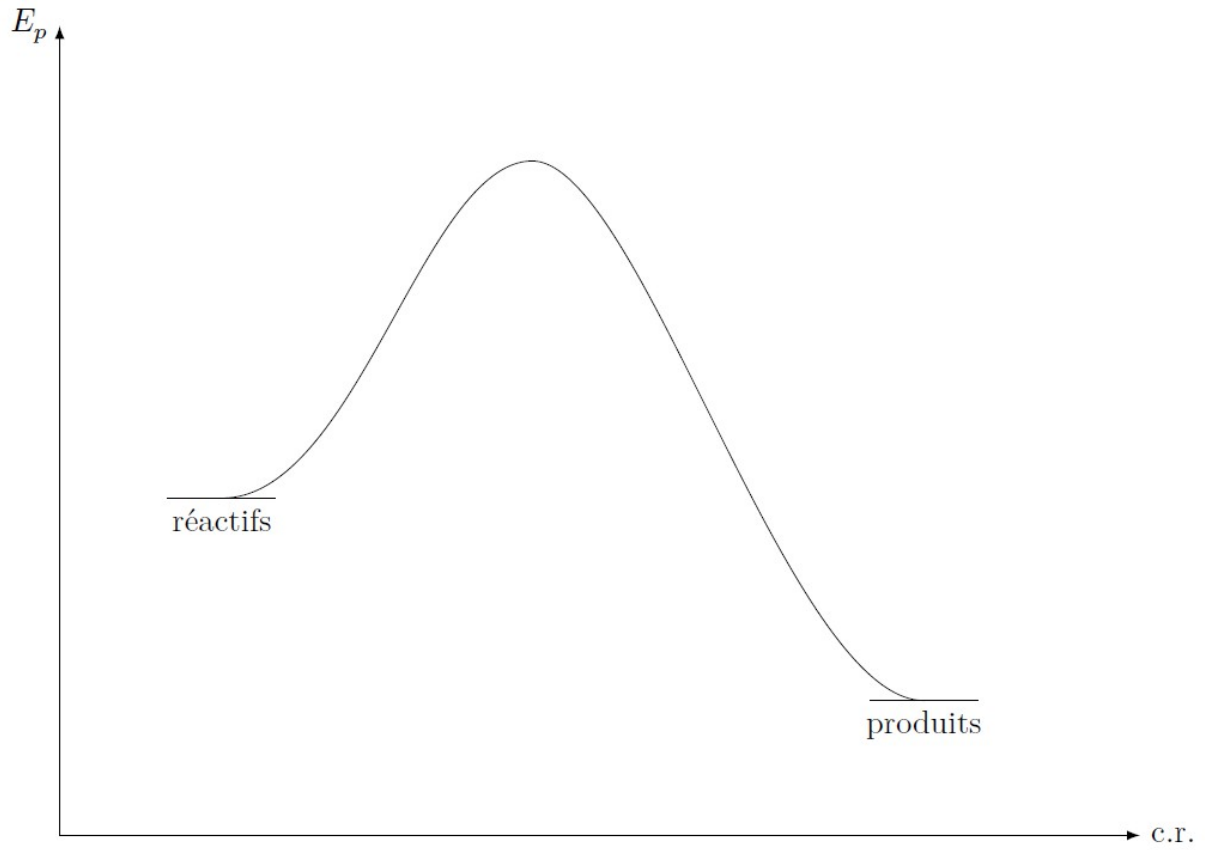


Figure A Profil réactionnel d'une réaction

Annexe E3A PSI 2014

