

# Master de Chimoinformatique M1S1

## Examen de mathématiques pour la chimie\*

Nom:

Prénom:

Janvier 2009

### Résumé

*Documents autorisés. Durée : 2h. La copie de l'étudiant sera constituée d'un support papier traditionnel et d'un ou plusieurs fichiers de calcul pour Maple. Toute réponse doit être motivée ou sera considérée comme nulle.*

## Exercice 1

La catalyse hétérogène suppose l'adsorption sur le catalyseur d'un réactif qui est alors activé. Un des systèmes modèles les plus utilisés est l'hydrogénation des alcanes et des alcines sur des nanoparticules de platine [1].

La catalyse se déroule en trois étapes :

- le réactif s'adsorbe sur les particules de platine
- la réaction a lieu
- le produit se désadsorbe

Dans la catalyse hétérogène, la cinétique de la réaction n'est donc pas directement fonction de la concentration des réactif, mais de la concentration de surface du réactif adsorbé.

Suivant l'approche de Langmuir, l'adsorption est décrite selon un équilibre chimique :



Le composé  $C_1$  s'adsorbe sur chaque site du catalyseur  $S$  avec une constante d'équilibre  $K_1$ .

## Question 1

Exprimez la constante d'équilibre  $K_1$  en fonction de la « concentration » des sites  $S$ , celle du composé  $C_1$  et la concentration de surface  $C_1^*$ .

---

Dans le cas présent, un cyclohexanone et un de ses dérivés sont hydrogénés sur des nanoparticules de platine. Il y a donc compétition entre les deux espèces pour accéder aux sites du catalyseur.



## Question 2

Démontrez qu'à l'équilibre thermodynamique les concentrations de surface des deux espèces est fonction de leurs concentrations en volume  $C_1$  et  $C_2$ , des constantes d'équilibre  $K_1$  et  $K_2$  et de la « concentration » totale des sites catalytique  $S$ .

---

$$C_1^* = \frac{K_1 C_1 S}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (4)$$

$$C_2^* = \frac{K_2 C_2 S}{1 + K_1 C_1 + K_2 C_2} \quad (5)$$

Les deux réactions d'hydrogénation sont résumées dans la figure 1.

---

\*Enseignants: G. Marcou, P. Jost, *Université Louis Pasteur, Institut de Chimie, 4, rue Blaise Pascal, 67000 Strasbourg*

### Question 3

Ecrire les équations cinétiques de la disparition des cyclo-alcanes précédents. La pression partielle de dihydrogène est constante et doit être ignorée et la « concentration » de sites catalytiques peut-être arbitrairement choisi égale à 1. Chaque réaction possède sa propre constante de vitesse ( $k_1$  et  $k_2$  respectivement). Les cinétiques sont d'ordre 1 par rapport aux concentrations surfaciques -et d'ordre 0 pour les concentrations en volume évidemment.

---

Pour fixer les idées une des réactions sera utilisée comme référence. Sa constante de vitesse et la constante d'adsorption de la cétone correspondante seront fixé à 1 ( $k_1 = 1$  et  $K_2 = 1$ ). Les concentration initiales de chaque cétone sont de  $0.5 \text{ mol.l}^{-1}$ .

### Question 4

Dans un premier temps, la constante d'absorption de la seconde cétone sera considéré 10 fois plus faible mais la constante de la réaction 10 fois plus grande ( $k_2 = 10$  et  $K_2 = 0.1$ ). Résoudre le système avec ces valeurs numériques.

### Question 5

Dans deux graphes distincts, tracer sur une période de 1 seconde en les superposant l'évolution de la concentration du composé 2 quand :

1. la constante d'adsorption est fixe et égale à 1 et que la constante de vitesse varie de  $10^{-3}$  à  $10^3$  en échelle logarithmique.
2. la constante de vitesse est fixe et égale à 1 et que la constante d'adsorption varie de  $10^{-3}$  à  $10^3$  en échelle logarithmique.

### Question 6

Commenter vos résultats.

## Exercice 2

La théorie des orbitales moléculaires de Hückel [2, 3, 4, 5] propose une méthode pour calculer les énergies des électrons  $\pi$  et les charges partielles dans une molécule. Cette méthode est applicable pour des systèmes d'électrons  $\pi$  comme les cycles insaturés par exemple. Dans le cas présent, la méthode sera appliquée au benzène.

Cette méthode choisi de décrire les orbitales moléculaires  $|\psi_k\rangle$  du benzène correspondant au gaz électronique comme une combinaison linéaire des orbitales atomiques  $2p_z$  de chaque carbone (équation 6). C'est-à-dire que les orbitales atomiques  $2p_z$ , noté dans la suite  $|\phi_i\rangle$  pour un carbone  $i$ , sont les vecteurs de base de l'espace de Hilbert dans lequel existent les orbitales  $\psi$ . La structure électronique plus interne réalisant les liaisons covalentes est considérées comme constante et ignorée.

$$|\psi_k\rangle = \sum_{i=1}^6 c_k^i |\phi_i\rangle \quad (6)$$

Les coefficients  $c_k^i$  sont donc les composantes d'un vecteur  $\vec{c}_k$  et ils sont choisis de façon à minimiser l'énergie de l'état fondamental du benzene. Ceci conduit à exprimer le problème sous la forme d'un problème aux valeurs propres :

$$([H] - E)\vec{c}_k = 0 \quad (7)$$

Le terme  $E$  est un scalaire représentant l'énergie du système électronique. La matrice  $[H]$  a pour éléments l'application du hamiltonien aux vecteurs de la base :  $[H]_{ij} = \langle \phi_i | H | \phi_j \rangle$ . Les éléments suivent donc les règles suivantes :

1. Tous les éléments diagonaux sont égaux :  $[H]_{ii} = \alpha$
2. Tous les éléments hors diagonaux correspondant à des carbones adjacents sont égaux : si les orbitales  $|\phi_i\rangle$  et  $|\phi_j\rangle$  sont adjacentes  $[H]_{ij} = \beta$ .
3. Tous les autres éléments de matrice sont nuls :  $[H]_{ij} = 0$  si  $|\phi_i\rangle$  et  $|\phi_j\rangle$  ne sont pas adjacentes.

## Question 1

Ecrire la matrice  $[H]$ . C'est une matrice carré de rang 6 qui ne contient que  $\alpha$  dans la diagonale,  $\beta$  juste en dessous et au dessus de la diagonale et un  $beta$  dans les coins inférieur gauche et supérieur droit.

---

## Question 2

Maple définit deux types de matrice : `matrix` et `Matrix`. Quelle est la différence ?

---

Les paramètres  $\alpha$  et  $\beta$  sont choisis égaux à 1. Ceci n'a aucune incidence sur la généralité des conclusions qui peuvent être tirées.

## Question 3

Afficher la matrice et le polynôme caractéristiques de la matrice  $[H]$  en utilisant  $E$  pour notation de l'inconnue -en anglais *Characteristic Matrix* et *Characteristic Polynomial*.

---

Ce formalisme est en tout point équivalent au problème posé dans l'équation 7.

## Question 4

Calculer les valeurs propres et les vecteurs propres de la matrice  $[H]$  -en anglais *eigenvalues* et *eigenvectors*.

---

## Question 5

Diagonaliser la matrice  $[H]$ . Si la matrice des vecteurs propres est noté  $[P]$ , il faut calculer le produit matriciel suivant :  $[P]^{-1}[H][P]$ . La commande `Multiply` ou `MatrixMultiply` peut être utilisée.

---

## Question 6

Montrer que, puisque certaines valeurs propres sont dégénérées (plusieurs vecteur propres ont la même valeur propre), l'ensemble des vecteurs propre ne constitue pas un base orthogonale. La commande `Transpose` peut s'avérer utile.

---

## Barème *indicatif*

- *Question 1.1* 1.5 point
- *Question 1.2* 2 point
- *Question 1.3* 2 point
- *Question 1.4* 1.5 point
- *Question 1.5* 2 point
- *Question 1.6* 1 point
- *Question 2.1* 1 point
- *Question 2.2* 2 point
- *Question 2.3* 2 point
- *Question 2.4* 2 point
- *Question 2.5* 2 point
- *Question 2.6* 2 point

## Références

- [1] T. Chihara and K. Tanaka, Bulletin of the Chemical Society of Japan, **52**, 2, 507-511, **1979**
- [2] E. Hückel, Zeitschrift für Physik, **70**, 204, **1931**
- [3] E. Hückel, Zeitschrift für Physik, **72**, 310, **1931**
- [4] E. Hückel, Zeitschrift für Physik, **76**, 628, **1932**
- [5] E. Hückel, Zeitschrift für Physik, **83**, 632, **1933**

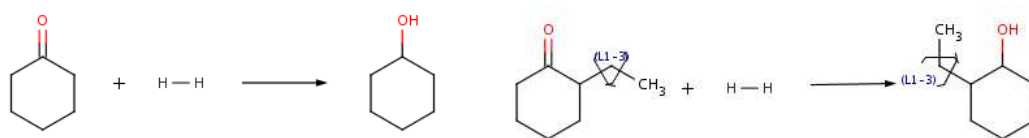


FIG. 1 – Réactions d'hydrogénation