

PC* 2023 / 2024

*Bellevue***DS de Chimie n° 2 – 10 Novembre 2023**

▪Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la **précision** et à la **concision** de la rédaction. Toute réponse doit être justifiée; une réponse non justifiée ne donnera pas lieu à attribution des points .

▪Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre . *

▪L'utilisation de la calculatrice est autorisée .

Le sujet est composé de quatre parties principales totalement indépendantes

I- Ressources minières de la Sibérie

Grace au territoire Sibérien, la Russie est un gros producteur mondial d'un grand nombre de métaux et autre produits miniers. Elle est le premier producteur mondial de diamant et le deuxième mondial de nickel. Elle y produit aussi cuivre, cobalt, plomb, argent, or, titane, zinc, molybdène, uranium, lithium, pétrole et charbon. Cette exploitation massive a commencé vers 1920 avec la création de Norilsk, ville usine longtemps secrète. L'exploitation intensive de ces richesses minières se faisait essentiellement sous forme de travail forcé en goulags. L'industrialisation forcenée de ces ressources fait de cette région une des plus polluées du monde. Étudions quelques-uns de ces produits du point de vue chimique

Données

•Constante du gaz parfait : $R = 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$

•Masses molaires en g mol^{-1} : H : 1 , C : 12 , O : 16

•On supposera toujours les enthalpies standard et les entropies standard de réaction indépendantes de la température dans des domaines entre deux changements d'état successifs.

•Le tétracarbonyle de nickel $\text{Ni}(\text{CO})_4$ est caractérisé par une température d'ébullition $T_{\text{vap}} = 316 \text{ K}$ sous 1 bar et une enthalpie standard de vaporisation égale à $\Delta_{\text{vap}}H^\circ = 30 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Espèces chimiques	Ni(s)	CO(g)	Ni (CO) ₄ (l)
$\Delta_f H^\circ_{298} \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$		-111	- 632
$S^\circ_{298} \text{ (JK}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{)}$	30	198	320

Le diamant

Photographie extraite d'articles Wikipédia

En Sibérie existent de gigantesques mines de diamant à ciel ouvert comme celle de la **photo ci-dessus**. On peut se poser la question de l'existence de diamant dans certaines parties du monde. En Sibérie, les réserves les plus importantes sont situées dans des zones qui ont été les lieux d'impact de météorites.

Q1. On donne les valeurs à 298 K des potentiels chimiques standard μ° ainsi que les masses volumiques des variétés allotropiques du carbone que sont le graphite et le diamant dans le tableau. La masse volumique ρ est supposée invariable.

Variété allotropique du carbone	Graphite	Diamant
Masse volumique	$2,2 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$	$3,5 \cdot 10^3 \text{ kgm}^{-3}$
Potentiel chimique standard μ° à 298K	0	$2,88 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$

1a) Rappeler la définition du potentiel μ chimique d'un constituant. Quelle est la variété thermodynamiquement stable du carbone dans les conditions habituelles (298 K, 1 bar) ?

1b) Établir que pour un corps pur en phase condensée, on a $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P}\right)_T = V_{mol}$, formule dans laquelle V_{mol} est le volume molaire et P la pression.

1c) En déduire sous quelle pression les deux variétés allotropiques pourraient être en équilibre à 298 K.

1d) Commenter.

Le nickel

Le nickel est le cinquième élément le plus important de la Terre. C'est un métal dur, malléable et ductile ce qui est à l'origine de sa principale utilisation dans les aciers inoxydables et dans les alliages de nickel comme par exemple dans les pièces de monnaie. De nos couverts aux toitures des immeubles, les alliages contenant du nickel sont omniprésents dans notre quotidien. La pointe du Chrysler Building à New York est faite en grande partie de nickel, ce qui lui a permis de rester brillante jusqu'à aujourd'hui. En association avec le cuivre ou le chrome, il est indispensable dans l'aéronautique ou l'électronique. Et avec du cadmium ou du zinc, il est utilisé dans les accumulateurs qui équipent de plus en plus les voitures hybrides et électriques. Ces utilisations concernent des applications de hautes technologies.



Le « nickel » étasunien

1 rouble transnitrien hommage à Léonov

Q2. Son abondance isotopique est issue de ses cinq isotopes stables : 68,08% de $^{58}_{28}\text{Ni}$; 26,22% de $^{60}_{28}\text{Ni}$; 1,14% de $^{61}_{28}\text{Ni}$; 3,63% de $^{62}_{28}\text{Ni}$ complétés par $^{64}_{28}\text{Ni}$. Évaluer sa masse molaire atomique.

Q3. Le nickel cristallise dans la structure cubique à faces centrées.

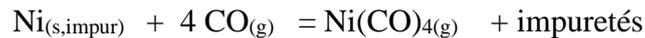
3a) Évaluer son paramètre de maille a ainsi que son rayon atomique $R(\text{Ni})$, sachant que sa masse volumique vaut $\rho = 8,9 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$.

3b) Indiquer les sites d'insertion tétraédriques et octaédriques de la structure cristalline. Calculer le rayon maximal que peut avoir un atome qui se placerait sur un site octaédrique. On peut montrer de même que la taille maximale du rayon d'occupation d'un site tétraédrique dans le nickel vaut 27,8pm. La taille des atomes de fer vaut $R(\text{Fe}) = 124 \text{ pm}$.

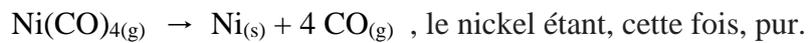
Les alliages du nickel appelés ferronickel sont-ils des alliages de substitution ou d'insertion ?

Q4. Le procédé Mond est un procédé de purification à 99,9 % du métal qui utilise la facilité unique du nickel à former du tétracarbonyle $\text{Ni}(\text{CO})_4$. Le nickel, obtenu par réduction du minerai, est un produit solide impur contenant du cobalt, du fer et du cuivre. Le résidu métallique est traité au monoxyde de carbone CO à une

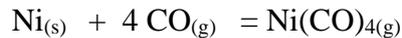
température d'environ 50 à 60 °C car seul le nickel réagit au CO dans ces conditions pour former un carbonyle gazeux :



Le mélange gazeux de monoxyde de carbone et de tétracarbonyle de nickel est alors chauffé à une température d'environ 220 à 250 °C pour décomposer le $\text{Ni}(\text{CO})_4$, qui donne du nickel métallique :



4a) Établir l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T) = \alpha + \beta T$ associée à la réaction :



au-dessus de 316K, où α et β sont des constantes numériques à déterminer. Pour quelle température T_i , obtient-on $\Delta_r G^\circ = 0$? Calculer la constante d'équilibre de cette réaction à 50 °C et à 160 °C.

4b) Commenter les signes de α et β . Quel est l'effet d'une augmentation isobare de température ? Quel est l'effet d'une augmentation isotherme de pression ?

4c) La carbonylation industrielle est réalisée dans des fours à tambours rotatifs, à la température $T_1 = 323 \text{ K} = 50^\circ\text{C}$ et à la pression standard $P^\circ = 1 \text{ bar}$. Pourquoi le four doit-il donc être vigoureusement refroidi à l'eau pour rester à 50 °C ?

Évaluer la quantité de chaleur évacuée par l'eau de refroidissement pour la transformation d'une tonne de nickel en carbonyle. Évaluer la fraction molaire x du tétracarbonyle dans ces conditions, une fois l'équilibre atteint, en supposant que la réaction est très avancée dans le sens de l'écriture.

Mais la pénétration du monoxyde de carbone dans l'alliage de nickel au cours de la carbonylation est très lente à 50 °C. Pour augmenter la vitesse de réaction, on travaille à une plus haute température égale à $T_2 = 433 \text{ K} = 160^\circ\text{C}$ et à une plus forte pression $P = 20 \text{ bars}$.

4d) Quel sera l'état physique du tétracarbonyle de nickel ? On rappelle que l'équilibre de phase obéit à la loi de Van't'Hoff.

4e) Vérifier que la fraction molaire de tétracarbonyle vaut environ 0,66 à l'équilibre. Commenter.

Q5. La décomposition de $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$ (symbolisé, dans la suite, par la notation A) pour donner du nickel métallique obéit à une cinétique du 1^{er} ordre avec une constante de vitesse k .

Dans un réacteur de volume donné, maintenu à température constante (et suffisante, pour qu'il soit licite de négliger la réaction inverse) sont introduits n_0 mol de A sous la pression initiale P_0 . Au temps $t_1 = 8 \text{ min}$, la pression totale est $P_1 = 2,5 P_0$.

5a. Etablir l'équation différentielle vérifiée par P_A , pression partielle en tétracarbonyle de nickel.

5b. Etablir les expressions, en fonction du temps, de P_A puis de la pression totale P . En déduire la valeur de P_∞ (pression totale correspondant à une dissociation totale).

5c. Que représente le temps $t_1 = 8 \text{ min}$?

5d. Exprimer et évaluer le temps t_{95} pour lequel 95% du tétranickelcarbonyle est décomposé.

II- Étude thermodynamique de la synthèse de l'ETBE B

Cette partie s'intéresse à l'optimisation de la synthèse de l'ETBE. Pour dégager des comportements typiques, un système modèle simplifié mais proche de la réalité est introduit pour cette étude. Le schéma correspondant de la réaction équilibrée entre l'isobutène **A** et l'éthanol **E** est le suivant :



Q6. Préciser l'état physique des trois composés **A**, **E** et **B** dans les conditions standard à 298 K, puis à l'aide des données du *tableau 3*, calculer l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ_{298}$ de la réaction (1) à 298 K. Conclure au sujet de la thermicité de la réaction (1) dans ces conditions.

Composé	A	E	B
$\Delta_f H^\circ$ (kJmol ⁻¹)	-18	-276	-351
T_{eb} (°C)	-7	73	79

Tableau 3 : enthalpies standards de formation à 298 K, et températures d'ébullition sous 1 bar des composés présents dans l'équilibre (1)

Afin de construire un modèle prévisionnel simple d'étude de l'équilibre obtenu par la réaction (1), plusieurs hypothèses sont formulées.

La première hypothèse est que la réaction (1) se déroule en phase liquide **homogène**, dans un réacteur où la température T_1 et la pression P_1 sont fixées. La constante d'équilibre de la réaction (1) est notée K_1 .

Les conditions d'étude sont précisées par les données : $T_1 = 67^\circ\text{C}$, $P_1 = 15$ bars, $K_1 = 31,3$, $\Delta_r H^\circ$ conserve le même signe qu'à 298 K

La deuxième hypothèse est la prise en compte de la stoechiométrie du mélange, et en particulier ici d'un **excès d'éthanol**. Ainsi, si les quantités de matière n_0 mole de **A** et $\alpha \cdot n_0$ mole de **E** sont introduites à un instant initial dans un réacteur vide, l'excès d'éthanol se traduit par l'inégalité : $\alpha > 1$.

La troisième hypothèse est que **la phase liquide possède un comportement de mélange idéal**.

Comparé aux résultats expérimentaux, ce modèle donne des résultats satisfaisants.

Q7. Justifier simplement, sans calcul, en prenant appui sur les données des *tableaux 3* et *4*, pourquoi ces conditions sont cohérentes avec une synthèse qui peut être conduite en phase liquide homogène.

T (°C)	-7	25	40	50	60	70	80
P_{sat} (bar)	1,0	3,0	4,6	6	7,7	9,7	12,1

Tableau 4 : pression de vapeur saturante de l'isobutène A en fonction de la température

Q8. On note ξ l'avancement en mole de la réaction (1) à un instant quelconque. Expliciter, en fonction des paramètres introduits, le quotient de réaction Q de la réaction (1).

Q9. Soit θ le taux de conversion de **A** égal au rapport entre le nombre de moles de **A** qui a réagi et le nombre de moles de **A** initial. Écrire, sous forme d'une fraction et en fonction de α , l'équation vérifiée par θ_{eq} , taux de conversion à l'équilibre. Calculer la valeur de θ_{eq} lorsque l'éthanol est introduit dans des proportions stoechiométriques.

Q10. On suppose que le système a atteint l'état d'équilibre. En analysant l'évolution du quotient de réaction Q avec α , prévoir l'influence d'un ajout d'éthanol sur l'état d'équilibre à température et pression constantes.

Q11. Dans le cas où l'on se place en large excès d'éthanol, préciser quelle valeur maximale le taux θ peut atteindre. Discuter l'intérêt éventuel pour la synthèse de travailler avec un large excès d'éthanol.

Q12. On donne sur la *figure 3* l'évolution du taux de conversion de l'isobutène en fonction de la température pour un système semblable à celui de l'étude précédente. Préciser quelle partie de ces courbes est en accord avec l'étude précédente, en justifiant cet accord, puis quelle partie est *a priori* incohérente. Proposer une explication à cet écart. *On pourra comparer à la fois les courbes entre elles et la position de leur optimum en se plaçant avant et après la température T_1 .*

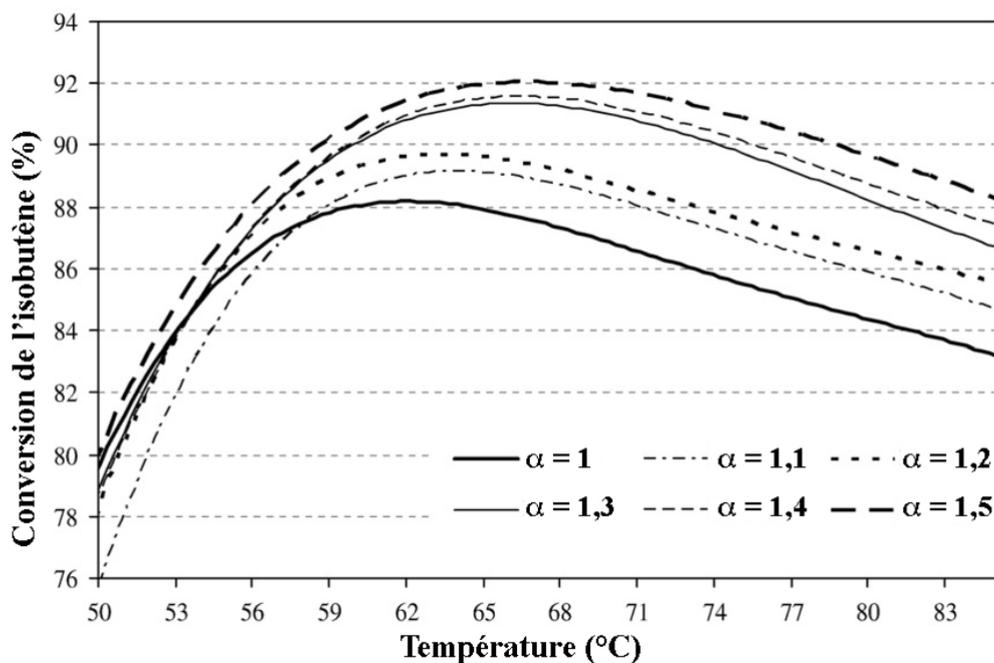


Figure 3 : évolution du taux de conversion de l'isobutène (en pourcent) en fonction de la température du réacteur et de l'excès initial en éthanol.

Purification du milieu réactionnel par distillation

La synthèse industrielle de l'ETBE donne en sortie de réacteur un mélange qui est purifié par distillation. Le distillat obtenu, qui est utilisé comme carburant, contient au mieux 80 % *en masse* d'ETBE, le reste étant constitué d'éthanol. Sous pression standard, les températures d'ébullition de **B** et de **E** valent respectivement 73 et 79 °C.

Q13. Le diagramme binaire ETBE **B** / éthanol **E** présente un minimum qui correspond à un point azéotrope. Tracer l'allure du diagramme binaire isobare (à $P=1$ bar) associé aux espèces ETBE **B** et éthanol **E** à l'appui de certaines données précédemment fournies, en portant sur l'axe des abscisses la fraction massique en éthanol w_E . Justifier alors que la fraction de distillation du mélange liquide obtenu en sortie de réacteur soit impure.

Q14. Le résidu de distillation (le liquide restant dans le réacteur) est constitué d'ETBE quasi pur, et peut donc être utilisé comme carburant. Préciser ce que cela impose sur la proportion initiale en réactifs, puis énoncer la contrainte supplémentaire qui en résulte pour la synthèse de l'ETBE.

III- Approche cinétique d'une étape du procédé Purex

Le procédé actuellement mis en oeuvre pour traiter les combustibles nucléaires usés est, de façon quasi-exclusive, le procédé Purex (Plutonium Uranium Refining EXtraction). La première opération du traitement consiste à rendre accessible le combustible pour que puisse s'effectuer son attaque chimique par l'acide nitrique. La dissolution dans l'acide nitrique à chaud est l'étape clef du procédé. Elle fait passer en solution les éléments contenus dans le combustible. Ainsi, l'uranium et le plutonium sont mis en solution sous forme de nitrates.

La dissolution des combustibles produit des effluents gazeux composés : des oxydes d'azote formés par la réaction de l'acide nitrique sur le combustible, des produits de fission gazeux (Kr, Xe, I), des composés volatils, des composés de produits de fission comme l'oxyde de ruthénium RuO_4 , des aérosols radioactifs ainsi que des gaz de balayage ou de bullage. Ces gaz doivent être traités avant leur rejet par la cheminée de l'usine par lavage pour arrêter les particules entraînées, transformer les oxydes d'azote en acide nitrique et piéger l'iode. L'hydroxylamine est utilisée dans le traitement des gaz de dissolution pour piéger l'iode et les vapeurs nitreuses par lavage à contre-courant.

(Source : CEA)

Nous allons nous intéresser dans cette partie du problème à l'étude cinétique de la réaction de réduction du diiode par l'hydroxylamine NH_2OH . Dans la suite, on supposera que les réactions correspondent à des actes élémentaires et que les équilibres acide - base sont établis.

On note K_a la constante d'acidité du couple ${}^+NH_3OH / NH_2OH$

Des résultats expérimentaux sont donnés sur la figure A4 suivante. Nous allons tester différents modèles pour essayer de les interpréter.

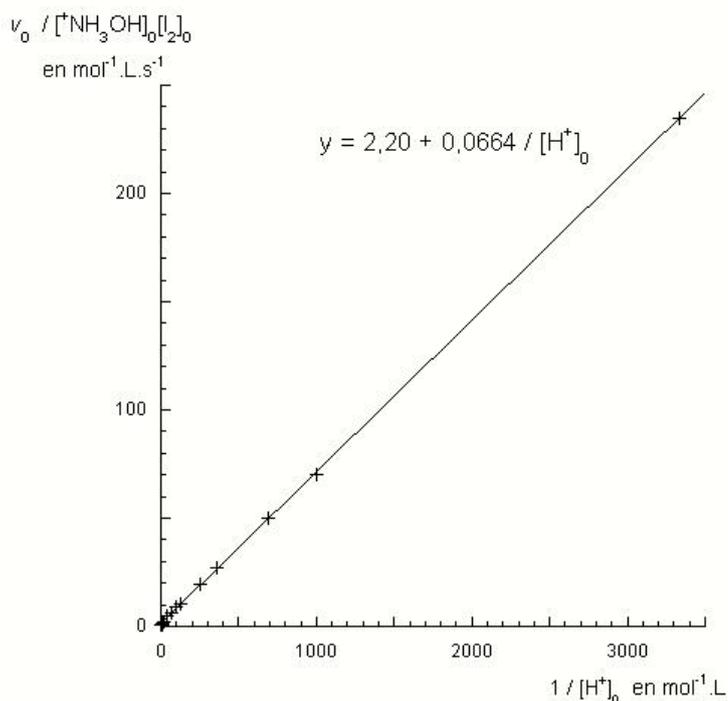
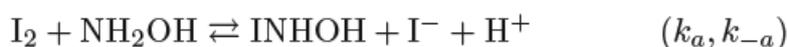


Figure A4 : Influence de la concentration en ions hydronium sur la vitesse initiale de la réaction. v_0 est la vitesse initiale de disparition du diiode. Les expériences sont réalisées à $25^\circ C$ dans les conditions :
 $[I_2]_0 = 5,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$,
 $[{}^+NH_3OH]_0 = 5,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$,
 $[I^-]_0 = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.

Premier modèle

Le mécanisme proposé pour cette réaction de réduction s'écrit



Les espèces $INHOH$ et HNO ne sont pas détectables.

Q15. S'agit-il d'un mécanisme en séquence ouverte ou fermée ? Justifier.

Q16. Déduire l'équation de la réaction de réduction du diiode par l'hydroxylamine.

Q17. Exprimer la vitesse v de disparition du diiode en fonction de $[I_2]$, $[^+NH_3OH]$, $[I^-]$, $[H^+]$ et des constantes données dans l'énoncé.

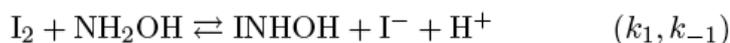
Q18. Montrer qu'on peut considérer que $k_{-a}[I^-]_0[H^+]_0 \ll k_b$ l'indice 0 indiquant le temps initial.

Q19. Donner l'expression de la vitesse initiale, v_0 , de disparition du diiode.

Q20. Expliquer pourquoi la courbe de la figure A4 est incompatible avec le mécanisme proposé.

Deuxième modèle

Le modèle précédent s'avérant un peu trop simple, il est affiné :



Les espèces $INHOH$, $^+INH_2OH$ et HNO ne sont pas détectables.

Q21. En commentant l'effet des ions H^+ sur le mécanisme, justifier l'intervention des ions $^+NH_3OH$.

Q22. Donner, dans ces conditions, l'expression de v_0 , vitesse initiale de disparition du diiode.

Q23. Déterminer à l'aide de la figure A4 les valeurs des constantes k_1 et k_4 , commenter.

Troisième modèle

Le mécanisme précédent demeure cependant incomplet car lorsqu'on considère attentivement la zone des valeurs de pH très acides, on observe une déviation par rapport à la linéarité comme le montre la figure A5.

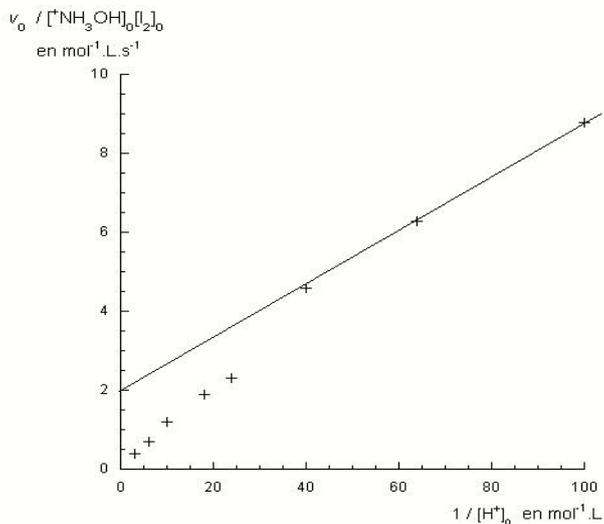
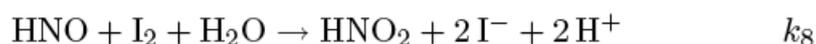
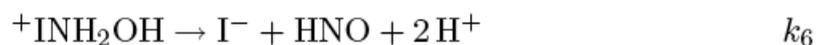
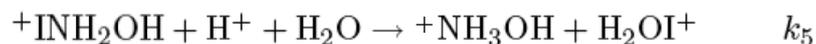
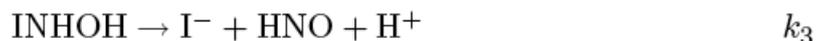
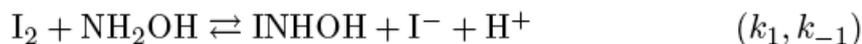


Figure A5 Influence de la concentration en ions hydronium sur la vitesse initiale de la réaction. Les expériences sont réalisées à 25°C dans les conditions
 $[I_2]_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} mol.L^{-1}$,
 $[^+NH_3OH]_0 = 2,8 \cdot 10^{-2} mol.L^{-1}$,
 $[I^-]_0 = 3,5 \cdot 10^{-6} mol.L^{-1}$.

Afin d'expliquer ce phénomène, on introduit des étapes supplémentaires. Le mécanisme suivant est alors proposé.



Les espèces $INHOH$, $^+INH_2OH$, H_2OI^+ et HNO ne sont pas détectables.

Q24. Donner, à l'aide de la figure A5, une estimation du pK_A de l'acide H_2OI^+ . Justifier.

Q25. Donner l'expression théorique du rapport $\frac{v_0}{[^+NH_3OH]_0[I_2]_0}$ dans le cas général .

On posera $\alpha = \frac{k_2}{k_3} \approx \frac{k_5}{k_6}$ et $\beta = \frac{k_{-1}}{k_3} \approx \frac{k_{-4}}{k_6}$

Q26. Déterminer, à l'aide de la figure A6, la valeur des constantes α et β .

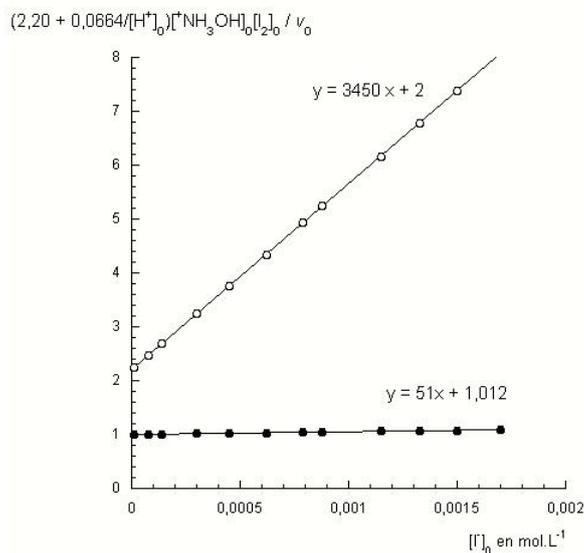


Figure A6 :

Dépendance du rapport

$$\left(2,20 + \frac{0,0664}{[H^+]_0}\right) \frac{[^+NH_3OH]_0 [I_2]_0}{v_0}$$

en fonction de la concentration initiale en ions iodure. Les expériences sont réalisées à 25°C dans les conditions

$[I_2]_0 = 6,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$, $[^+NH_3OH]_0 = 3,1 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$,

● : $[H^+]_0 = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$;

○ : $[H^+]_0 = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$

Q27. Discuter, à l'aide du mécanisme réactionnel et des résultats précédents, l'influence des ions iodure sur la vitesse de la réaction.

Q28. Proposer des conditions expérimentales pour réaliser la réduction du diiode par l'hydroxylamine.

IV- Détermination du mécanisme réactionnel pour une réaction d'échange de ligand

L'état de transition est un concept clé en chimie. En effet, une large partie de la réactivité peut être interprétée et comprise à partir de sa structure. Cependant, il est extrêmement difficile d'y accéder, aussi bien expérimentalement que *via* des méthodes de modélisation.

Cette partie illustre la manière dont il est possible d'accéder à des aspects mécanistiques à l'échelle microscopique à partir de grandeurs mesurables à l'échelle macroscopique.

Des données numériques ainsi que des documents annexes (tables spectroscopiques, banque de réactions) sont regroupés à la fin du sujet.

Le but de cette partie est de déterminer le mécanisme réactionnel prépondérant pour un échange de ligand pour des complexes hexaqua du groupe 13 de la classification périodique : $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Ga}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{In}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. La réaction générale correspondante est représentée figure 1 :

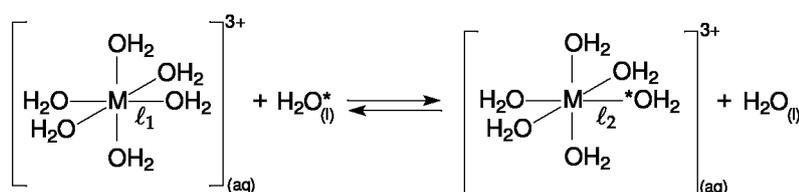


FIGURE 1 – Représentation de la liaison l_1 rompue et de la liaison l_2 formée lors de la réaction d'échange de ligand autour de l'ion central $M = (\text{Al}; \text{Ga}; \text{In})$. L'exposant * sert uniquement à distinguer la molécule d'eau échangée lors de la réaction.

La réaction d'échange de ligand correspond à la rupture d'une liaison l_1 « ion M »/eau et à la création d'une nouvelle liaison l_2 « ion M »/eau*. Ce type de réaction est particulièrement difficile à étudier car le ligand échangé est également le solvant.

Un des outils qui permet de faire le lien entre grandeurs macroscopiques et mécanistiques est la formule d'Eyring (ou théorie de l'état de transition). Cette théorie a permis d'aboutir à une formulation de la constante de vitesse k pour un acte élémentaire, se déroulant à température T et pression P fixées:

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \times (c^\circ)^{\Delta n} \quad (1)$$

où k_B est la constante de Boltzmann, h la constante de Planck, R la constante des gaz parfaits, ΔG^\ddagger l'enthalpie libre d'activation molaire, c° la concentration standard et Δn l'opposé de la somme des coefficients stœchiométriques algébriques – ce terme permet d'avoir une constante de vitesse ayant la bonne dimension en fonction de l'ordre de la réaction.

On admettra que toutes les relations thermodynamiques vues pour l'enthalpie libre restent valables pour l'enthalpie libre d'activation. Dans ce sujet on se place toujours dans l'approximation d'Ellingham : l'enthalpie d'activation ΔH^\ddagger et l'entropie d'activation ΔS^\ddagger sont indépendantes de la température.

Q29. Donner l'expression de la constante de vitesse donnée par la loi d'Arrhénius et préciser les grandeurs introduites. Indiquer l'intérêt de la formule d'Eyring par rapport à la formulation que vous venez de donner.

Q30. Montrer qu'une régression linéaire portant sur la grandeur $\frac{kh}{k_B T}$ permet d'extraire l'entropie et l'enthalpie d'activation à partir des valeurs de k à différentes températures.

Le code donné figure 2 est une ébauche de script Python permettant de faire la démarche proposée à la question 2 pour l'ion aluminium(III). Une fois complété et exécuté, le script affiche le graphique correspondant à la figure 3.

```

1 """ Script pour obtenir les grandeurs d'activation pour l'ion [Al(H2O)6]3+ """
2 """ Importation des librairies """
3 import numpy as np
4 import matplotlib as mpl
5 import matplotlib.pyplot as plt
6 import scipy.constants as constants
7 k_B = constants.k # constante de Boltzmann en Unités du Système International (USI)
8 R = constants.R # constante des gaz parfaits en USI
9 h = constants.h # constante de Planck en USI
10 """ Températures en Kelvin """
11 T = np.asarray([394.5,391.2,386.9,377.7,371.3,367.8,362.9])
12 x = 1/T
13 """ constantes de vitesse mesurées expérimentalement en s-1 """
14 k = np.asarray([5750,4582,3199,1832,1148,816,553])
15 y = ##### LIGNE À COMPLÉTER
16
17 """ régression linéaire """
18 a, b = ##### LIGNE À COMPLÉTER
19 y_fit = a*x+b
20
21 """ Affichage des valeurs finales """
22 DeltaHactivation = ##### LIGNE À COMPLÉTER
23 DeltaSactivation = ##### LIGNE À COMPLÉTER
24
25 """ tracé des points bruts """
26 plt.scatter(x,y,color="black",marker='+')
27
28 """ tracé de la régression linéaire """
29 plt.plot(x,y_fit, label='$\Delta_u H^\ddagger = \{ \} \sim \mathrm{ \{ \{ kJ \cdot mol^{-1} \} \}_u } \sim ; \sim \Delta_u S^\ddagger \{ \} \sim \mathrm{ \{ \{ J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1} \} \}_u } \cdot mol^{-1} \} \}$.format(DeltaHactivation,
    DeltaSactivation),color="black")
30 plt.show()

```

FIGURE 2 – Ébauche de script Python pour extraire l'enthalpie d'activation et l'entropie d'activation à partir des données expérimentales pour l'échange d'une molécule d'eau pour le complexe hexaaqualuminium (III) $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Q31. Compléter la ligne 15 pour calculer la grandeur y sur laquelle va porter la régression linéaire. Compléter ensuite la ligne 18 pour effectuer la régression linéaire. On pourra s'aider de la documentation de certaines fonctions fournie en page 13.

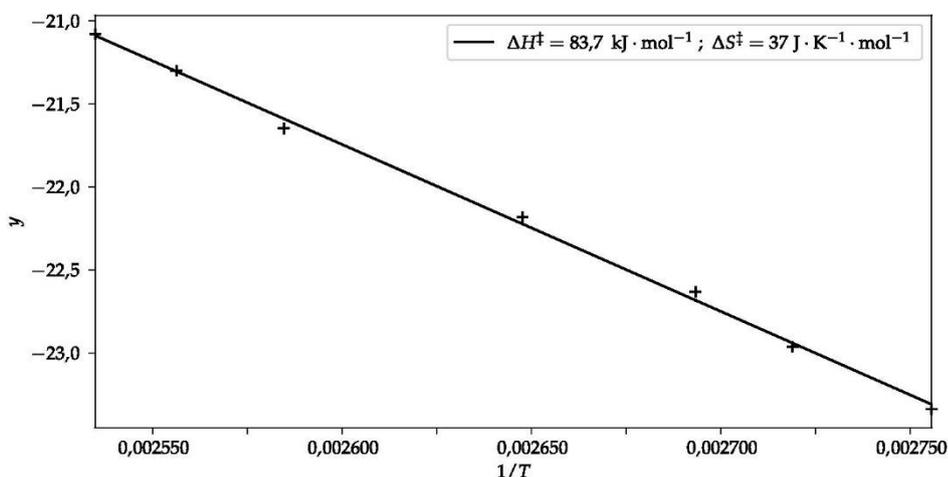


FIGURE 3 – Graphique affiché après l'exécution du script. Les valeurs indiquées correspondent aux résultats issus de la modélisation affine des résultats expérimentaux.

Q32. Compléter les lignes 22 et 23 pour calculer les valeurs de l'enthalpie et l'entropie d'activation à partir des paramètres a et b issus de la régression linéaire. Faire en sorte que $\Delta H_{\text{activation}}$ soit en kJ mol^{-1} et $\Delta S_{\text{activation}}$ en $\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$.

Il existe trois mécanismes limite possibles pour la réaction d'échange de ligand:

- un mécanisme associatif (A) où le ligand entrant commence par s'ajouter sur le complexe;
- un mécanisme dissociatif (D) où un des ligands déjà coordonnés se dissocie pour laisser entrer le nouveau ligand dans une deuxième étape;
- un mécanisme concerté (I) où la rupture et la création des deux liaisons sont simultanées.

Ces mécanismes sont détaillés ainsi que leur loi de vitesse dans le tableau 1.

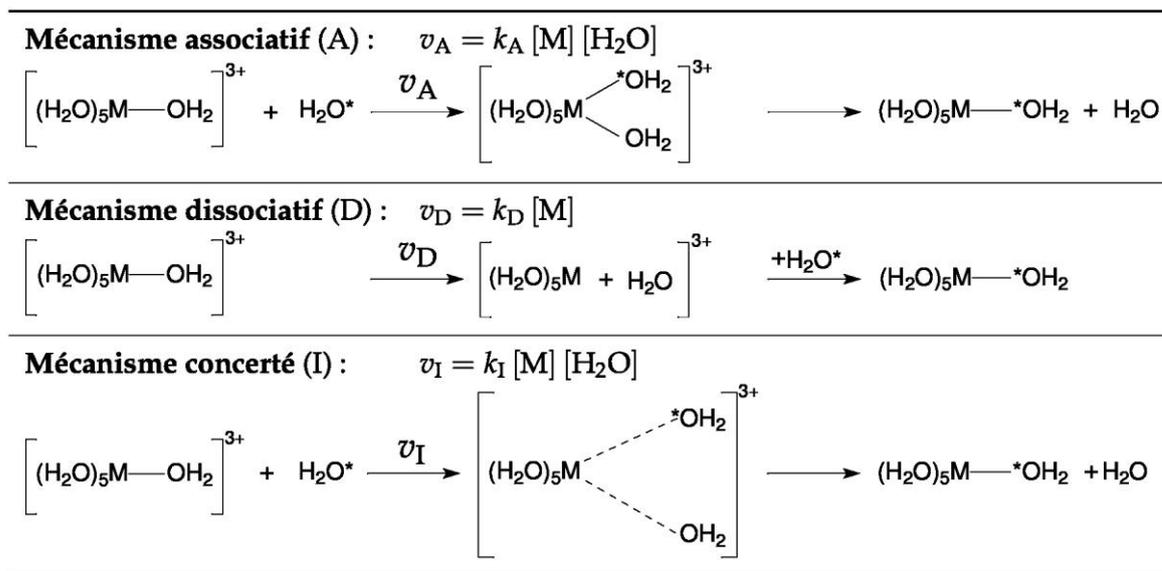


TABLEAU 1 – Les trois mécanismes réactionnels limite d'échange de solvant. Pour la loi de vitesse, $[M]$ indique la concentration en complexe hexaaqua et $[H_2O]$ correspond à la concentration en ligand échangé H_2O^* . L'étape cinétiquement déterminante est toujours la première étape élémentaire.

Q33. Montrer que la vitesse globale de réaction peut se mettre sous la forme : $v = k_{\text{app}} [M]$ où k_{app} est la constante apparente de réaction fonction de k_A , k_D , k_I et $[H_2O]$.

En pratique, la constante apparente k_{app} est mesurée par spectroscopie RMN. Il est ensuite possible d'identifier le mécanisme prépondérant à partir de la valeur de l'entropie d'activation.

Q34. Pour chacun des mécanismes limite, prédire si l'entropie d'activation attendue est α) fortement négative, β) fortement positive, ou γ) faible en valeur absolue.

On peut également calculer un volume d'activation ΔV^\ddagger correspond à la variation de volume entre les réactifs et l'état de transition. Les grandeurs d'activation étant en tout point analogues aux grandeurs classiques, l'expression de la différentielle de l'enthalpie libre d'activation vérifie la relation:

$$d \Delta G^\ddagger = \Delta V^\ddagger d P - \Delta S^\ddagger d T \quad (2)$$

Q35. En déduire qu'en mesurant la constante de vitesse à différentes pressions, il est possible d'accéder au volume d'activation et donner l'expression ΔV^\ddagger en fonction de la constante de vitesse k , de la pression P , de la température T et de la constante des gaz parfaits R . On supposera le volume d'activation indépendant de la pression.

Dans le cadre de l'étude, le volume d'activation a le même signe que celui attendu pour l'entropie d'activation (question Q34). De plus, il est faible ou nul quand l'entropie d'activation l'est également.

Il est possible de représenter le mécanisme réactionnel dans un diagramme à deux dimensions appelé diagramme de More-O'Ferrall pour indiquer le degré de rupture de la liaison l_1 et de création de la liaison l_2 dans l'état de transition (les liaisons l_1 et l_2 sont représentées sur la figure 1). Pour le tracé, on suppose que la nouvelle liaison créée l_2 est d'autant plus forte que la liaison l_1 est rompue. Cela correspond au fait de placer obligatoirement l'état de transition sur la diagonale de la représentation à deux dimensions. C'est le volume d'activation mesuré qui permet alors de placer l'état de transition sur la diagonale.

Un diagramme de More-O'Ferrall pour chacun des trois mécanismes limite présentés tableau 1 est donné figure 4 a). Le diagramme réel pour les trois ions étudiés est donné figure 4 b).

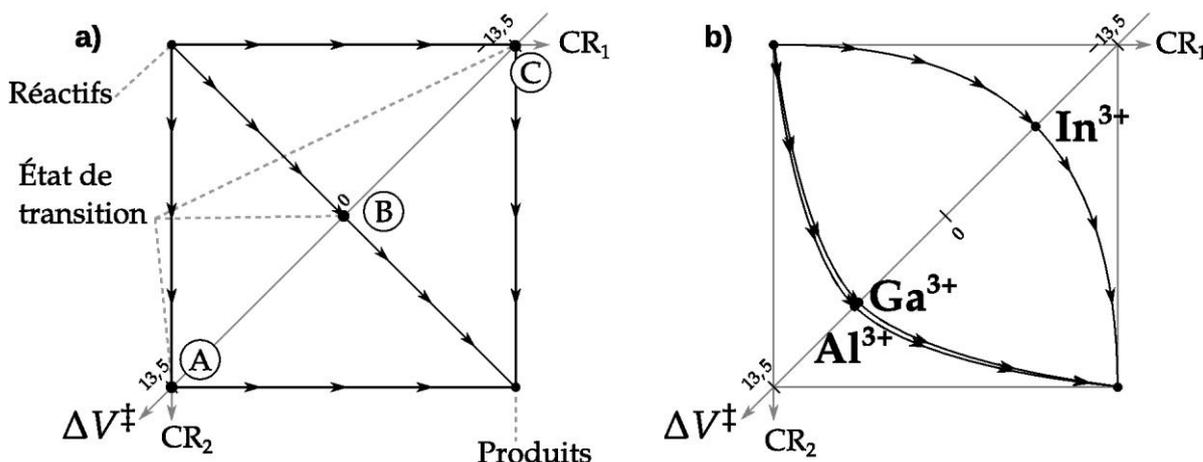


FIGURE 4 – a) Diagramme de More-O'Ferrall pour les trois mécanismes limite présentés tableau 1. b) Diagramme pour les trois ions Al³⁺, Ga³⁺ et In³⁺. Le volume d'activation est donné sur la diagonale en mL · mol⁻¹ ; les nombres 13,5 ; 0 ; -13,5 correspondent à la valeur de ΔV^\ddagger aux points A, B et C respectivement.

Q36. Déduire à quels mécanismes limite (voir tableau 1) correspondent respectivement les chemins passant par les points A, B et C – sur la figure 4 a). En déduire si la coordonnée de réaction CR₁ correspond à la création de la liaison l_2 ou à la rupture de la liaison l_1 .

Q37. Pour le mécanisme étudié, justifier à l'aide d'un calcul simple que les valeurs extrêmes du volume d'activation sont de l'ordre de grandeur de ceux indiqués figure 4 : $|\Delta V^\ddagger_{max}| = 13,5 \text{ mLmol}^{-1}$

Q38. À l'aide de la figure 4 et de la question Q36, déduire le type de mécanisme privilégié pour chacun des ions Al³⁺, Ga³⁺ et In³⁺.

Q39. Pour l'ion Al³⁺, indiquer si la valeur expérimentale de l'entropie d'activation : 37 J K⁻¹mol⁻¹ est en accord avec les prédictions faites à la question Q34.

Q40. En vous aidant des rayons ioniques fournis dans les données, proposer une interprétation microscopique qui justifie la différence de mécanisme limite observé pour ces trois ions appartenant tous à la même colonne du tableau périodique.

.....FIN.....

Annexes

Extrait de la documentation de la fonction numpy.log

numpy.log(x)

Logarithme naturel.

Le logarithme naturel « log » est la fonction inverse de la fonction exponentielle, de manière à ce que $\log(\exp(x)) = x$. Le logarithme naturel est le logarithme de base « e ».

Extrait de la documentation de la fonction numpy.polyfit

numpy.polyfit(x, y, deg)

Régression polynomiale par méthode des moindres carrés.

Régression polynomiale avec un polynôme de la forme $p(x) = p[0] * x^{deg} + \dots + p[deg]$ de degré « deg » par rapport aux points (x,y). Retourne les coefficients du polynôme p qui minimisent l'erreur quadratique.

Paramètres :

— **x** : *array_like, shape (M,)*

Abscisses des M points échantillonnés (x[i], y[i]).

— **y** : *array_like, shape (M,) or (M, K)*

Ordonnées des points échantillonnés. Il est possible de modéliser plusieurs jeux d'ordonnées partageant les mêmes abscisses en une seule fois en fournissant un tableau bidimensionnel qui contient un jeu de données par colonne.

— **deg** : *int*

Degré du polynôme utilisé pour effectuer la régression.

Retour:

— **p** : *ndarray, shape (deg + 1,) or (deg + 1, K)*

Coefficients du polynôme, avec le coefficient de plus haut degré en premier. Si y était bidimensionnel, les coefficients pour le K^e jeu de données sont stockés dans p[:,k].

Tableau 7 : Rayons ioniques en picomètres

Ion	Al ³⁺	Ga ³⁺	In ³⁺
Rayon ionique (pm)	68	76	94