

PC* 2023 / 2024

Bellevue

DS de Chimie n° 2 – 10 Novembre 2023

Eléments de correction

Extrait du Rapport sur l'épreuve écrite de chimie, Mines -Ponts 2021

La présentation est prise en compte dans le barème de notation. Il n'est pas très compliqué d'encadrer un résultat et de mettre en valeur une copie. Les phrases explicatives doivent être simples et compréhensibles.

Les ratures doivent être limitées et peuvent être faites proprement lorsqu'elles sont nécessaires.

Enfin, le jury rappelle que les règles de l'orthographe et de la grammaire s'appliquent aussi dans une copie scientifique.

Les efforts de présentation des copies relèvent de la diplomatie : une écriture claire, sans rature, des dessins précis sont autant d'atouts pour favoriser la communication en direction du correcteur.

Une rédaction de qualité nécessite l'emploi de termes scientifiques précis et adéquats.

I- Ressources minières de la Sibérie
CCINP, MP, 2022

Le diamant

Q1a. Le potentiel chimique est défini par $\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_{j \neq i}}$

La variété stable est celle associée au potentiel chimique le plus faible, c'est-à-dire le graphite.

Q1b. La question est ETABLIR

Pour un corps pur, $\left(\frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,P} \right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial n} \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \right)_{T,P} = \left(\frac{\partial V}{\partial n} \right)_{T,P} = V_{mol}$

Q1c. La condition d'équilibre s'écrit : $\mu_{\text{graphite}}(T, P) = \mu_{\text{diamant}}(T, P)$

Or, en intégrant la relation de la question précédente avec l'hypothèse de solide incompressible :

$\mu_{\text{graphite}}(T, P) = \mu_{\text{graphite}}(T, P^\circ) + \int_{P^\circ}^P V_{mol,gr} dP = \mu_{\text{graphite}}(T, P^\circ) + V_{mol,gr}(P - P^\circ)$

Et de même :

$$\mu_{\text{diamant}}(T, P) = \mu_{\text{diamant}}(T, P^\circ) + V_{mol,dia}(P - P^\circ)$$

L'égalité des potentiels conduit alors à

$$\mu_{\text{diamant}}(T, P^\circ) - \mu_{\text{graphite}}(T, P^\circ) = (V_{mol,gr} - V_{mol,dia})(P - P^\circ)$$

Par ailleurs le volume molaire peut s'exprimer en fonction de la masse volumique selon $V_{mol} = \frac{M}{\mu_v}$

En conclusion, la pression sous laquelle les deux formes allotropiques existe vérifie :

$$P = P^\circ + \frac{\mu_{\text{diamant}}(T, P^\circ) - \mu_{\text{graphite}}(T, P^\circ)}{M \left(\frac{1}{\mu_{v,gr}} - \frac{1}{\mu_{v,dia}} \right)}$$

A.N. $P = 1,4 \cdot 10^9 \text{ Pa}$ ou $1,4 \text{ GPa}$

Pression très élevée, difficilement observable, il en est de même de la coexistence des 2 formes.

Le Nickel

Q2. En tenant compte des différents isotopes, la masse molaire atomique s'exprime selon

$$M = \sum x_i M_i$$

Avec x_i : fraction molaire de l'isotope de masse molaire M_i

D'autre part

• $\sum x_i = 1$, d'où $x({}^{64}\text{Ni}) = 1 - 0,6808 - 0,2622 - 0,0114 - 0,0363 = 0,0093$

• en première approximation, la masse molaire d'un isotope s'identifie à son nombre de masse si elle est exprimée en gmol^{-1}

Soit $M = 0,6808 \cdot 58 + 0,2622 \cdot 60 + 0,0114 \cdot 61 + 0,0363 \cdot 62 + 0,0093 \cdot 64$

$$\boxed{M = 58,76 \text{ gmol}^{-1}}$$

Q3a. En se plaçant à l'échelle d'une maille : $\rho = \frac{nM(\text{Ni})}{N_A a^3}$

Pour une structure cubique faces centrées $n = 8 \cdot \frac{1}{8} + 6 \cdot \frac{1}{2} = 4$

Soit $\boxed{a = \sqrt[3]{\frac{4M(\text{Ni})}{N_A \rho}}}$ A.N. $\boxed{a = 351 \text{ pm}}$

La condition de contact entre deux atomes de nickel les plus proches s'écrit $4R_{\text{Ni}} = a\sqrt{2}$

A.N. $\boxed{R = 124 \text{ pm}}$

3b. Sites octaédriques : ils sont centrés au milieu des arêtes et au centre du cube ; le rayon maximal ou habitabilité vérifie $R_O + R_{\text{Ni}} = a/2$ et $4R_{\text{Ni}} = a\sqrt{2}$ soit $R_O = (\sqrt{2} - 1)R_{\text{Ni}}$

A.N. $\mathbf{R_O = 51,4 \text{ pm}}$

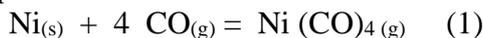
Sites tétraédriques : ils sont inscrits dans les cubes d'arête $a/2$; le rayon maximal vérifie

$$R_T + R_{\text{Ni}} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$$

$R_{\text{Fe}} > R_O$: le fer ne peut pas se loger dans les sites intersticiels ; on ne peut pas envisager des alliages d'insertion, l'hypothèse la plus vraisemblable est celle des alliages de substitution.

Remarque : vu la valeur du rayon du fer, le calcul de la taille des sites n'a pas vraiment d'intérêt...

Q4a. On considère la réaction d'équation bilan :



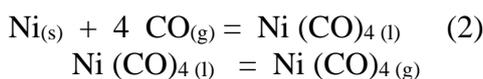
Dans le cadre de l'approximation d'Ellingham, l'enthalpie libre standard s'exprime selon

$$\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ_{298} - T \Delta_r S^\circ_{298}$$

Par application de la règle de Hess $\Delta_r H^\circ = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ$

Et par définition $\Delta_r S^\circ = \sum \bar{\nu}_i S_i^\circ$

Cependant les grandeurs relatives à $\text{Ni}(\text{CO})_4$ gazeux ne sont pas fournies... mais on dispose de celles relatives à $\text{Ni}(\text{CO})_4$ liquide. Alors on décompose la réaction (1) selon la somme des deux suivantes :



La règle de Hess permet d'écrire $\Delta_r H^\circ_{298} (1) = \Delta_r H^\circ_{298} (2) + \Delta_{\text{vap}} H^\circ_{298}$

$$\Delta_r S^\circ_{298} (1) = \Delta_r S^\circ_{298} (2) + \Delta_{\text{vap}} S^\circ_{298}$$

De plus, pour la vaporisation du $\text{Ni}(\text{CO})_4$, on a établi dans le cours que $\Delta_{\text{vap}} S^\circ(T_{\text{eb}}) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ(T_{\text{eb}})}{T_{\text{eb}}}$

En négligeant l'influence de T sur les grandeurs de réaction associées à la vaporisation, on considère : $\Delta_{\text{vap}} S^\circ(T_{\text{eb}}) \approx \Delta_{\text{vap}} S^\circ(298)$

A.N. $\Delta_r H^\circ(2) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ = -188 \text{ kJmol}^{-1}$ $\Delta_r S^\circ(2) = \sum \bar{\nu}_i S_i^\circ = -502 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
 $\Delta_r H^\circ(1) = -158 \text{ kJmol}^{-1}$ et $\Delta_r S^\circ(1) = -407 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$

En conclusion : $\Delta_r G^\circ(T) = -158 \cdot 10^3 + 407 T \text{ Jmol}^{-1}$, $\alpha = \Delta_r H^\circ(1)$ et $\beta = -\Delta_r S^\circ(1)$

La température d'inversion T_i définie par $\Delta_r G^\circ(T_i) = 0$ a pour valeur numérique $T_i = 158 \cdot 10^3 / 407$
 $T_i = 388 \text{ K}$.

La constante d'équilibre de la réaction est définie par

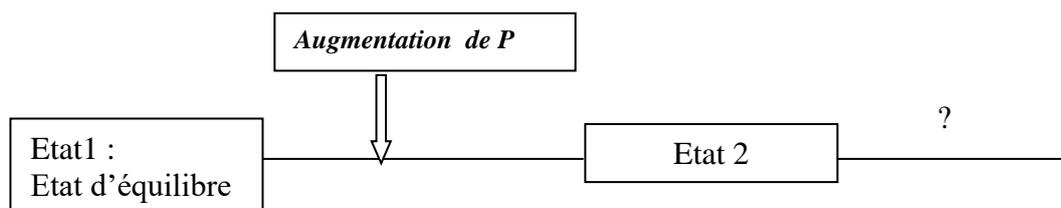
$$\Delta_r G^\circ(T) = -RT \ln K^\circ(T) \text{ ou } K^\circ = \exp(-\Delta_r G^\circ(T)/RT)$$

A.N.	$T = 50^\circ\text{C} = 323 \text{ K}$	$\Delta_r G^\circ = -26\,539 \text{ Jmol}^{-1}$	$K^\circ(50^\circ\text{C}) = 1,96 \cdot 10^4$
	$T = 160^\circ\text{C} = 433 \text{ K}$	$\Delta_r G^\circ = +18\,231 \text{ Jmol}^{-1}$	$K^\circ(160^\circ\text{C}) = 6,32 \cdot 10^{-3}$

4b) $\alpha = \Delta_r H^\circ < 0$: réaction exothermique ; réaction défavorisée par une élévation de température
 $\beta = -\Delta_r S^\circ > 0$ ou $\Delta_r S^\circ < 0$ en accord avec la diminution du nombre de moles de gaz.

Influence d'une augmentation isotherme de la pression : le raisonnement basé sur l'enthalpie libre de réaction est attendu.

On envisage l'augmentation de pression à partir d'un état d'équilibre



La condition d'évolution à partir de l'état 2 s'écrit $\Delta_r G(2) d\xi < 0$

Or pour un état quelconque $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ et $Q_r = \frac{x_{\text{Ni}(\text{CO})_4}}{(x_{\text{CO}})^4} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^3$

Et $K^\circ = Q_r$ (état 1) D'où $\Delta_r G_2 = RT \ln \left(\frac{P_{\text{eq}}}{P} \right)^3 = 3RT \ln \left(\frac{P_{\text{eq}}}{P} \right)$

L'augmentation de pression se traduit par $P > P_{\text{eq}}$, soit $\Delta_r G_2 < 0$ et l'évolution se fait dans le sens $d\xi > 0$

En conclusion : une augmentation isotherme de pression a pour effet d'augmenter le rendement en $\text{Ni}(\text{CO})_4$

Q4c. La réaction étant exothermique, la température du milieu réactionnel augmente, ce qui contribue à la défavoriser d'un point de vue thermodynamique : il est donc nécessaire de refroidir.

La quantité de chaleur évacuée s'identifie à la chaleur dégagée par la réaction .

La pression étant fixée (à 1 bar) , le premier principe appliqué au système chimique contenu dans le réacteur conduit à $Q = \Delta H$, Q désignant le transfert thermique du système vers l'extérieur

La chaleur évacuée est donc $Q_{\text{évacuée}} = - Q$

A température et pression fixées : $\Delta H = \xi \Delta_r H^\circ$

L'hypothèse de réaction très avancée se traduit par $\xi = n(\text{Ni}) = m / M$

Soit finalement $Q_{\text{évacuée}} = - m \Delta_r H^\circ / M$ A.N $m = 1 \text{ tonne}$, $\xi = 17240 \text{ mol}$

$$\boxed{Q_{\text{évacuée}} = 2,7 \cdot 10^9 \text{ J}}$$

Evaluation de la fraction molaire dans l'état final

L'état final étant un état d'équilibre : $Q_r = K^\circ$

Ni(CO)₄ et CO étant les seuls gaz présents : $x_{\text{CO}} + x_{\text{Ni(CO)}_4} = 1$

On pose $x =$ fraction molaire de Ni(CO)₄ , la loi d'action des masses s'écrit :

$$K^\circ = \frac{x}{(1-x)^4} \left(\frac{P^\circ}{P} \right)^3$$

En introduisant $P = P^\circ$: $K^\circ = \frac{x}{(1-x)^4}$, il s'agit de l'équation vérifiée par x .

Pour la résoudre , on introduit l'hypothèse simplificatrice selon laquelle la réaction est très avancée , ce qui se traduit par $x \simeq 1$

Ainsi $K^\circ \simeq \frac{1}{(1-x)^4}$ d'où $x \simeq 1 - \sqrt[4]{\frac{1}{K^\circ}}$ A.N. $\boxed{x = 0,915 \text{ ou } 91,5 \%}$

Q4d. Pour répondre a cette question il faut connaître la pression P_{vap} à laquelle liquide et vapeur peuvent coexister pour $T_2 = 433 \text{ K}$.

On considère pour Ni(CO)₄ pur la vaporisation modélisée par $\text{Ni(CO)}_4(l) = \text{Ni(CO)}_4(g)$

Pour cette réaction chimique , la constante d'équilibre vérifie $K^\circ = \frac{a(\text{Ni(CO)}_4 \text{ gaz})}{a(\text{Ni(CO)}_4 \text{ liquide})} = \frac{P_{\text{vap}}}{P^\circ}$

La relation de Van't Hoff appliquée à cette réaction s'écrit $\frac{d \ln \left(\frac{P_{\text{vap}}}{P^\circ} \right)}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{RT^2}$

Par intégration entre $T = 316 \text{ K}$ ($P_{\text{vap}} = 1 \text{ bar}$) et T , on obtient :

$$\ln \left(\frac{P_{\text{vap}}}{P^\circ} \right) - \ln 1 = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^\circ}{R} \left(\frac{1}{316} - \frac{1}{T} \right) \quad T \text{ exprimé en Kelvin}$$

Pour $T_2 = 433 \text{ K}$, on évalue $P_{\text{vap}} = 21,9 \text{ bar} \simeq 22 \text{ bars}$

D'autre part , pour la réaction de vaporisation : $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) = RT \ln \left(\frac{P}{P_{\text{vap}}} \right)$

Pour $T_2 = 433 \text{ K}$ et $P = 20 \text{ bars} < P_{\text{vap}}$, $\Delta_r G < 0$: le système évolue dans le sens $d\xi > 0$ c'est-à-dire vers le Ni(CO)₄ gazeux

Dans les conditions retenues , Ni(CO)₄ reste gazeux

Q4e On conserve les expressions établies précédemment .

Pour $x = 0,66$, on évalue la constante d'équilibre à

$$K^{\circ} = \frac{x}{(1-x)^4} \left(\frac{P^{\circ}}{P}\right)^3 = \frac{0,66}{0,34^4 \cdot 20^3} = 6,2 \cdot 10^{-3}$$

Valeur conforme a celle déterminée précédemment , ce qui confirme la valeur de 0,66 .

Q5. Cours : la méthode générale en cinétique permettant d'obtenir l'équation différentielle vérifiée par une concentration consiste à identifier les deux expressions de la vitesse , celle issue de la définition et celle issue de la loi de vitesse

■ Par définition , la vitesse s'exprime selon : $v = -\frac{d[A]}{dt}$

■ Loi de vitesse : la réaction $\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)} \rightarrow \text{Ni}_{(s)} + 4 \text{CO}_{(g)}$ étant supposée d'ordre 1 par rapport au nickel carbonyle , elle s'écrit : $v = k [A]$.

■ Par identification des deux expressions de la vitesse , on obtient : $-\frac{d[A]}{dt} = k [A]$

■ Par ailleurs , le composé A étant considéré comme un gaz parfait , il suit la loi des gaz parfaits :

$$P_A V = n_A RT \quad \text{ou} \quad [A] = \frac{P_A}{RT}$$

$$\text{On en déduit} : -\frac{d}{dt} \left(\frac{P_A}{RT} \right) = k \frac{P_A}{RT} \quad \text{soit} \quad -\frac{1}{RT} \frac{dP_A}{dt} = k \frac{P_A}{RT}$$

ou plus simplement :

$$\boxed{-\frac{dP_A}{dt} = kP_A \quad \text{ou} \quad \frac{dP_A}{dt} + kP_A = 0}$$

5b. La détermination de l'évolution temporelle de P_A suppose la résolution de l'équation différentielle précédente .

Sans difficulté , pour cette équation du premier ordre sans second membre , il vient

$$P_A = P_{A0} \exp(-k t)$$

En ce qui concerne la pression totale , il faut tenir compte de toutes les espèces gazeuses présentes à un instant t ; on fait donc un bilan de matière en introduisant ξ l'avancement de réaction à l'instant t :

	$\text{Ni}(\text{CO})_{4(g)}$	\rightarrow	$\text{Ni}_{(s)}$	$+$	$4 \text{CO}_{(g)}$	$n_{\text{total gaz}}$
$t=0$	n_0					n_0
t	$n_0 - \xi$		ξ		4ξ	$n_0 + 3\xi$
$t\infty$	-		n_0		$4 n_0$	$4 n_0$

Soit $P V = (n_0 + 3\xi) RT$ et $P_A V = (n_0 - \xi) RT$, $P_{A0} = P_0 = n_0 RT / V$

On en déduit :

$$\frac{P_A}{P_{A0}} = \frac{n_0 - \xi}{n_0} \quad \text{ou} \quad \frac{\xi}{n_0} = 1 - \frac{P_A}{P_{A0}} \quad \text{alors} \quad \frac{P}{P_{A0}} = \frac{n_0 + 3\xi}{n_0} = 1 + 3 \frac{\xi}{n_0} = 1 + 3 \left(1 - \frac{P_A}{P_{A0}} \right)$$

$$\boxed{P = P_{A0} [4 - 3 \exp(-kt)] = P_0 [4 - 3 \exp(-kt)]}$$

On peut considérer que la dissociation totale a lieu au bout d'un temps infini comme le suggère l'écriture P_{∞}

Soit $\boxed{P_{\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} P = 4 P_0}$, cette valeur peut être déterminée par un simple bilan de matière (cf dernière ligne du tableau ci-dessus)

Q5c. A $t = 8 \text{ min}$, on a $P = 2,5 P_0$, soit $2,5 P_0 = 4 P_0 - 3 P_A$ ou $P_A = 0,5 P_0$

Par conséquent à $t = 8 \text{ minutes}$, $n_A = n_{A0} / 2$; autrement dit la moitié du réactif a été consommée, c'est la définition du temps de demi-réaction.

$$\boxed{t = 8 \text{ min} = t_{1/2}}$$

En utilisant l'expression de la pression partielle de A en fonction du temps, on retrouve le résultat classique pour un ordre 1 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ soit : $k = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 0,087 \text{ min}^{-1}$ ou $k = 1,44 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Q5d. Le temps cherché vérifie la condition $P_A = 0,05 P_0$ soit $\boxed{t_{95} = 34 \text{ minutes}}$

II- Etude thermodynamique de la synthèse de l'ETBE

Q6. En se basant sur les températures d'ébullition, on constate qu'à 298 K (25°C) ($298 \text{ K} > T_{\text{eb}}(\text{A})$, $298 \text{ K} < T_{\text{eb}}(\text{B}, \text{E})$)

E et B sont liquides alors que A est gazeux

A 298 K , les grandeurs standard sont alors associées à la réaction d'équation bilan :



Et en appliquant la règle de Hess, on obtient : $\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = \sum \bar{\nu}_i \Delta_f H_i^\circ(298 \text{ K})$

$$\boxed{\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) = -57 \text{ kJ mol}^{-1}}$$

$\Delta_r H^\circ(298 \text{ K}) < 0$: la réaction est **exothermique**.

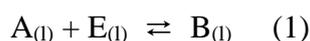
Q7. Pour la réaction de vaporisation de l'isobutène A pur $A_{(l)} \rightleftharpoons A_{(g)}$, si on fixe la température T_1 et la pression P_1 l'enthalpie libre de réaction s'exprime selon $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right) = RT \ln \left(\frac{P_1}{P_{\text{sat}}} \right)$

En se basant sur le tableau 4, pour $T_1 = 67^\circ\text{C}$, $7,7 < P_{\text{sat}} < 9,7 \text{ bar}$.

Alors $P_1 = 15 \text{ bars} > P_{\text{sat}}$: $\Delta_r G > 0$; autrement dit le système évolue spontanément dans le sens $d\xi < 0$, c'est-à-dire vers le liquide.

Ainsi, pour les conditions retenues $\boxed{T_1 = 67^\circ\text{C} \text{ et } P_1 = 15 \text{ bars}}$, l'isobutène est aussi **liquide**.

Q8. La synthèse de l'ETBE par conversion de l'isobutène est modélisée par la réaction d'équation bilan



Dans le cadre des hypothèses émises, le quotient réactionnel s'exprime selon

$$Q_r = \frac{a(B)}{a(A)a(E)} = \frac{x_B}{x_A x_E}$$

Activité = fraction molaire puisque le mélange réactionnel est assimilé à un mélange liquide idéal.

En introduisant l'avancement de réaction ξ , on peut dresser le bilan de matière suivant

	A	+	E	\rightleftharpoons	B	n_{tot}
Initial	n_0		αn_0			$(1 + \alpha) n_0$
instant t	$n_0 - \xi$		$\alpha n_0 - \xi$		ξ	$(1 + \alpha) n_0 - \xi$

Soit

$$Q_r = \frac{\xi[(1 + \alpha)n_0 - \xi]}{(n_0 - \xi)(\alpha n_0 - \xi)}$$

Q9. Le taux de conversion θ est défini par $\theta = \frac{\xi}{n_0}$, alors

$$Q_r = \frac{\theta[(1 + \alpha) - \theta]}{(1 - \theta)(\alpha - \theta)}$$

Le taux de conversion à l'équilibre θ_{eq} vérifie l'équation $Q_r(\theta_{eq}) = K^\circ$

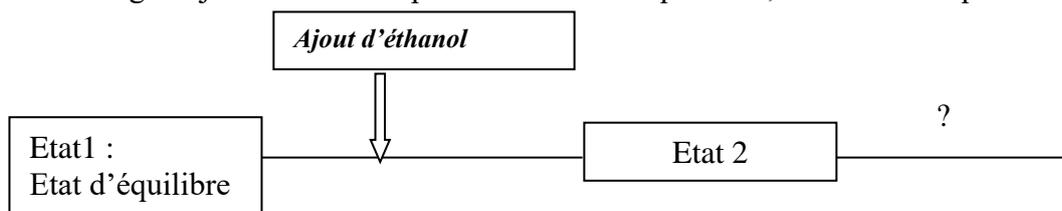
De plus, si les réactifs sont introduits en proportions stoechiométriques : $\alpha = 1$, alors l'équation vérifiée par θ_{eq} s'écrit :

$$K^\circ = \frac{\theta_{eq}[(2 - \theta_{eq})]}{(1 - \theta_{eq})^2}$$

Il s'agit d'une équation du second degré $(1 + K^\circ)\theta_{eq}^2 - 2(1 + K^\circ)\theta_{eq} + K^\circ = 0$

La résolution conduit à $\theta_{eq} = \frac{1 + K^\circ - \sqrt{(1 + K^\circ)^2 - (1 + K^\circ)K^\circ}}{1 + K^\circ}$ **$\theta_{eq} = 0,82$ ou 82%**

Q10. On envisage l'ajout d'éthanol à partir d'un état d'équilibre, soit schématiquement :



La condition d'évolution à partir de l'état 2 s'écrit $\Delta_r G(2) d\xi < 0$

Or pour un état quelconque $\Delta_r G = RT \ln \left(\frac{Q_r}{K^\circ} \right)$ et

$$Q_r = \frac{x_B}{x_A x_E} = \frac{n_B n_{not}}{n_A n_E} = \frac{\theta[(1 + \alpha) - \theta]}{(1 - \theta)(\alpha - \theta)}$$

L'ajout d'éthanol a pour conséquence de modifier n_E et n_{tot} , alors $\frac{Q_r(2)}{K^\circ} = \frac{Q_r(2)}{Q_r(1)} = \frac{n_{not2}}{n_{E2}} \frac{n_{E1}}{n_{not1}}$

Avec $n_{E2} > n_{E1}$ et $n_{tot2} > n_{tot1}$

Il est n'est pas possible de donner dans le cas général le signe de $\Delta_r G(2)$...

Autre méthode pour déterminer **le signe de $\Delta_r G(2)$** suggérée par l'énoncé : analyse de l'évolution de Q_r en fonction de α .

En effet, l'ajout d'éthanol peut se traduire par une augmentation de α .

Par ailleurs l'influence de α peut être analysée à partir de la dérivée de Q_r par rapport à α , tous les autres paramètres étant maintenus constants.

$$Q_r = \frac{\theta[(1 + \alpha) - \theta]}{(1 - \theta)(\alpha - \theta)} = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \frac{(1 + \alpha) - \theta}{(\alpha - \theta)}$$

$$\left(\frac{\partial Q_r}{\partial \alpha} \right)_\theta = \frac{\theta}{(1 - \theta)} \frac{(\alpha - \theta) - [(1 + \alpha) - \theta]}{(\alpha - \theta)^2} = - \frac{\theta}{(1 - \theta)} \frac{1}{(\alpha - \theta)^2}$$

$\left(\frac{\partial Q_r}{\partial \alpha}\right)_\theta < 0$: Q_r est une fonction décroissante de α si on ajoute de l'éthanol (augmentation de α), alors Q_r diminue .

Ainsi , pour le problème posé initialement , on peut dire que $Q_{r2} < Q_{r1}$ et donc $\Delta_r G (2) < 0$: le système évolue dans le sens direct .

En conclusion , l'ajout d'éthanol à T et P fixées a pour conséquence une augmentation du taux de conversion de l'isobutène A .

Q11. A l'équilibre :

$$K^\circ = \frac{\theta_{eq}[(1 + \alpha) - \theta_{eq}]}{(1 - \theta_{eq})(\alpha - \theta_{eq})}$$

On a nécessairement $\theta_{eq} < 1$ et l'hypothèse d'un large excès d'éthanol peut se traduire par $\alpha \gg 1$
Ainsi :

$$K^\circ \simeq \frac{\theta_{eq}\alpha}{(1 - \theta_{eq})\alpha} = \frac{\theta_{eq}}{(1 - \theta_{eq})} \text{ soit } \boxed{\theta_{eq \max} = \frac{K^\circ}{1 + K^\circ} = 0,969 \text{ ou } 97 \%}$$

En conclusion , l'ajout d'éthanol ou l'introduction d'éthanol en excès a pour conséquence une augmentation du taux de conversion de l'isobutène A .

En présence d'un large excès d'éthanol , on a une conversion pratiquement totale .

Q12. Influence de T sur le taux de conversion pour une valeur de α

$\Delta_r H^\circ < 0$: la réaction est exothermique , aussi d'un point de vue thermodynamique , le taux de conversion doit diminuer lorsque la température augmente .

Cette observation n'est vérifiée que pour $T > 65^\circ \text{C}$

Pour $T < 65^\circ \text{C}$ - *partie incohérente*- il faut prendre en compte l'aspect cinétique . Dans cet intervalle de température , la vitesse de la transformation est le facteur limitant : la transformation est sous contrôle cinétique .

Dans ces conditions , la vitesse augmentant avec la température , le taux de conversion augmente aussi avec la température .

Pour $T > 65^\circ \text{C}$, l'aspect cinétique n'est plus limitant , la transformation est sous contrôle thermodynamique .

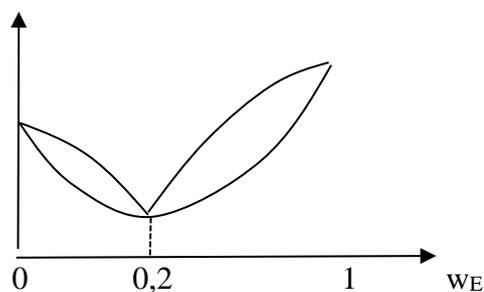
Influence de α sur le taux de conversion pour une valeur de T

On observe bien que $\theta < \theta_{\max}$

Pour $T > 65^\circ \text{C}$, on retrouve bien les conclusions précédentes : le taux de conversion augmente lorsqu'on augmente α .

Pour $T < 65^\circ \text{C}$, l'évolution des courbes avec la valeur de α laisse à penser que la vitesse de la transformation dépend de la concentration en éthanol .

Q13. L'allure du diagramme binaire isobare Liquide -vapeur est la suivante :



Quelle que soit la composition du mélange B/E au départ, le distillat obtenu en sortie du réacteur est un mélange de composition azéotrope, ce n'est pas une espèce pure.

Q14. Pour obtenir de l'ETBE au niveau du résidu, il faut se situer à gauche de l'azéotrope, autrement dit il faut que dans le mélange initial $w_E < w_E(\text{azéotrope}) = 1 - 0,8 = 0,2$.

Ceci suppose que dans le mélange à distiller, l'éthanol est minoritaire, ce qui pose problème; en effet il sera difficile de réaliser cette condition si l'éthanol est introduit en large excès.

III-Approche cinétique d'une étape du procédé Purex Mines Ponts PC 2011

Premier modèle

Q15. Le mécanisme proposé est une succession d'étapes élémentaires ne pouvant se produire que dans un ordre déterminé et ne faisant pas apparaître de boucle. Un intermédiaire créé à une étape est consommé dans une étape suivante *sans être régénéré* :

il s'agit d'un mécanisme à séquence ouverte.

Q16. Pour un mécanisme à séquence ouverte, l'équation bilan de la réaction s'obtient en sommant les différentes étapes constituant le mécanisme. On obtient donc ici :



Q17- Par définition la vitesse de disparition du diode s'exprime selon $v = -\frac{d[I_2]}{dt}$

D'après le mécanisme proposé $-\frac{d[I_2]}{dt} = v_a - v_{-a} + v_c$

$$\text{Avec } v_a = k_a [I_2] [NH_2OH]$$

$$v_{-a} = k_{-a} [INHOH][I^-] [H^+]$$

$$v_c = k_c [HNO] [I_2]$$

L'application de l'AEQS aux intermédiaires INHOH et HNO (non détectables, donc on peut penser qu'ils disparaissent très vite après être formés, ce qui justifie l'utilisation de l'AEQS) conduit à

$$\frac{d[INHOH]}{dt} = v_a - v_{-a} - v_b \approx 0 \quad \text{et} \quad \frac{d[HNO]}{dt} = v_b - v_c \approx 0$$

On en déduit $-\frac{d[I_2]}{dt} = v_b + v_c \approx 2v_b$, soit $v = 2k_b [INHOH]$

Et $v_a - v_{-a} - v_b \approx 0 \Rightarrow k_a [I_2][NH_2OH] = (k_{-a} [I^-][H^+] + k_b) [INHOH]$

$$D'o\grave{u} \quad v = 2k_b \left(\frac{ka[I_2][NH_2OH]}{k_b + k_{-a}[I^-][H^+]} \right)$$

Enfin les \u00e9quilibres acido-basiques \u00e9tant r\u00e9alis\u00e9s , on a : $Ka = \frac{[H^+][NH_2OH]}{[^+NH_3OH]}$

Conclusion :

$$v = 2k_b \left(\frac{ka[I_2][^+NH_3OH]}{k_b + k_{-a}[I^-][H^+]} \right) \frac{Ka}{[H^+]}$$

Q18. D'apr\u00e8s les donn\u00e9es, $[I^-]_0$ est faible ($2,6 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$). Les valeurs de $[H^+]_0$ les plus grandes sont difficilement lisibles sur la courbe,

Pour $1/[H^+]_0 = 100$; $[I^-]_0 \cdot [H^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-9}$

Pour $1/[H^+]_0 = 10$; $[I^-]_0 \cdot [H^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-8}$

Pour $1/[H^+]_0 = 1$; $[I^-]_0 \cdot [H^+]_0 = 2,6 \cdot 10^{-7}$

Si k_{-a} et k_b sont du m\u00eame ordre de grandeur, on a bien : $k_{-a} [I^-]_0 \cdot [H^+]_0 \ll k_b$.

Q19. On consid\u00e8re que l'expression \u00e9tablie pour v est v\u00e9rifi\u00e9e \u00e0 tout instant et en particulier en tout d\u00e9but de r\u00e9action . Soit

$$v_0 = 2k_b \left(\frac{ka[I_2]_0[^+NH_3OH]_0}{k_b + k_{-a}[I^-]_0[H^+]_0} \right) \frac{Ka}{[H^+]_0}$$

En introduisant l'hypoth\u00e8se $k_{-a} [I^-]_0[H^+]_0 \ll k_b$ dans l'expression pr\u00e9c\u00e9dente de v_0 , on obtient :

$$v_0 \approx 2k_b \left(\frac{ka[I_2]_0[^+NH_3OH]_0}{k_b} \right) \frac{Ka}{[H^+]_0} = \frac{2kaKa[I_2]_0[^+NH_3OH]_0}{[H^+]_0} \quad \text{soit} \quad \frac{v_0}{[I_2]_0[^+NH_3OH]_0} \approx \frac{2kaKa}{[H^+]_0}$$

Q20. En d'autres termes $y = v_0 / [I_2]_0 [^+NH_3OH]_0$ doit \u00eatre une fonction LINEAIRE de $1/[H^+]_0$, ce qui n'est pas compatible avec les r\u00e9sultats exp\u00e9rimentaux : y est une fonction affine

Deuxi\u00e8me mod\u00e8le :

Q21. Pour le m\u00e9canisme propos\u00e9 , les ions H^+ sont cr\u00e9\u00e9s \u00e0 toutes les \u00e9tapes mais ne disparaissent pas ; on observe donc une acidification du milieu , d'o\u00f9 la pr\u00e9sence de l'acide conjugu\u00e9 de l'hydroxylamine .

Q22. en utilisant ce m\u00e9canisme , peut exprimer la vitesse de disparition de I_2 selon :

$$v = v_1 - v_{-1} + v_4 - v_{-4} + v_8$$

On applique l'AEQS aux interm\u00e9diaires r\u00e9actionnels non d\u00e9tectables ...

$$\frac{d[INHOH]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_3 \approx 0$$

$$\frac{d[+INH_2OH]}{dt} = v_4 - v_{-4} - v_6 \approx 0$$

$$\frac{d[HNO]}{dt} = v_3 + v_6 - v_8 \approx 0$$

On en d\u00e9duit $v_1 - v_{-1} = v_3$; $v_4 - v_{-4} = v_6$ d'o\u00f9 $v = v_3 + v_6 + v_8$

Et $v_3 + v_6 = v_8$, d'o\u00f9 finalement $v = 2 v_8$

On a $v_8 = v_3 + v_6 = k_3 [\text{INHOH}] + k_6 [{}^+\text{INH}_2\text{OH}]$

$$v_1 - v_{-1} = v_3 \Rightarrow k_1 [\text{I}_2] [\text{NH}_2\text{OH}] - k_{-1} [\text{INHOH}][\text{I}^-][\text{H}^+] = k_3 [\text{INHOH}]$$

$$\text{soit } \underline{\underline{[\text{INHOH}] = \frac{k_1 [\text{I}_2] [\text{NH}_2\text{OH}]}{k_{-1} [\text{H}^+] [\text{I}^-] + k_3}}}$$

$$v_4 - v_{-4} = v_6 \Rightarrow k_4 [\text{I}_2] [{}^+\text{NH}_3\text{OH}] - k_{-4} [{}^+\text{INH}_2\text{OH}][\text{I}^-][\text{H}^+] = k_6 [{}^+\text{INH}_2\text{OH}]$$

$$\text{soit } \underline{\underline{[{}^+\text{INH}_2\text{OH}] = \frac{k_4 [\text{I}_2] [{}^+\text{NH}_3\text{OH}]}{k_{-4} [\text{H}^+] [\text{I}^-] + k_6}}}$$

Finalemment $v = \frac{2k_3k_1[\text{I}_2][\text{NH}_2\text{OH}]}{k_{-1}[\text{H}^+][\text{I}^-] + k_3} + \frac{2k_6k_4[\text{I}_2][{}^+\text{NH}_3\text{OH}]}{k_{-4}[\text{H}^+][\text{I}^-] + k_6}$

Enfin on introduit la constante d'acidité du couple relatif à l'hydroxylamine $Ka = \frac{[\text{H}^+][\text{NH}_2\text{OH}]}{[{}^+\text{NH}_3\text{OH}]}$

$$v = [\text{I}_2] [{}^+\text{NH}_3\text{OH}] \left(\frac{2k_6k_4}{k_{-4}[\text{H}^+][\text{I}^-] + k_6} + \frac{2k_3k_1}{k_{-1}[\text{H}^+][\text{I}^-] + k_3} \frac{Ka}{[\text{H}^+]} \right)$$

En utilisant une approximation analogue à celle de la question 15 ; il vient

$$v_0 = [\text{I}_2]_0 [{}^+\text{NH}_3\text{OH}]_0 \left(\frac{2k_6k_4}{k_6} + \frac{2k_3k_1}{k_3} \frac{Ka}{[\text{H}^+]_0} \right)$$

$$\boxed{v_0 = [\text{I}_2]_0 [{}^+\text{NH}_3\text{OH}]_0 \left(2k_4 + 2k_1 \frac{Ka}{[\text{H}^+]_0} \right)}$$

Q23. L'expression précédente montre que la grandeur $v_0 / [\text{I}_2]_0 [{}^+\text{NH}_3\text{OH}]_0$ est une fonction affine de $1/[\text{H}^+]_0$ de coefficient directeur $2k_1Ka$ et d'ordonnée à l'origine $2k_4$

On en déduit $\boxed{k_4 = 1,10 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1} ; k_1Ka = 0,0332 \text{ et } k_1 = 0,0332 \cdot 10^6 \text{ mol}^{-1}\text{L s}^{-1}} \quad K_A = 10^{-6}$

Il apparaît que $k_1 \gg k_4$ ce qui est logique puisque l'acide $+NH_3OH$ est beaucoup moins nucléophile que NH_2OH . Les ions H^+ sont des inhibiteurs.

Troisième modèleun peu répétitif ...

Q24. On constate que la déviation par rapport à la linéarité apparaît lorsque , soit pour un pH de

1,6. Le pK_A de l'acide H_2OI^+ doit donc être voisin de cette valeur puisque c'est sa présence qui explique la non-linéarité.

Q25 . On adopte une démarche analogue à celle des questions précédentes :

La vitesse de disparition de I_2 s'exprime selon $\boxed{v = v_1 - v_{-1} + v_4 - v_{-4} - v_7 + v_8}$

On applique l'AEQS aux intermédiaires

$$\frac{d[\text{INHOH}]}{dt} = v_1 - v_{-1} - v_2 - v_3 \approx 0 \Rightarrow v_1 - v_{-1} = v_2 + v_3 \text{ et } \underline{\underline{[\text{INHOH}] = \frac{k_1 [\text{I}_2] [\text{NH}_2\text{OH}]}{k_{-1} [\text{H}^+] [\text{I}^-] + k_3 + k_2 [\text{H}^+]}}}$$

$$\frac{d[{}^+INH_2OH]}{dt} = v_4 - v_{-4} - v_5 - v_6 \approx 0 \Rightarrow v_4 - v_{-4} = v_5 + v_6 \text{ et } [{}^+INH_2OH] = \frac{k_4[I_2][{}^+NH_3OH]}{k_{-4}[H^+][I^-] + k_6 + k_5[H^+]}$$

$$\frac{d[H_2OI^+]}{dt} = v_2 + v_5 - v_7 \approx 0 \Rightarrow v_2 + v_5 = v_7 \text{ et } [H_2OI^+] = \frac{k_2[INOH][H^+] + k_5[H^+][{}^+INH_2OH]}{k_7[I^-]}$$

$$\frac{d[HNO]}{dt} = v_3 + v_6 - v_8 \approx 0 \Rightarrow v_3 + v_6 = v_8 \text{ et } [HNO] = \frac{k_3[INHOH] + k_6[{}^+INH_2OH]}{k_8[I_2]}$$

On obtient alors

$$V = v_1 - v_{-1} + v_4 - v_{-4} - v_7 + v_8 = (v_2 + v_3) + (v_5 + v_6) - v_7 + v_8 = v_3 + v_6 + v_7 - v_7 + v_8$$

Finalemment $v = 2v_8 = 2(v_3 + v_6)$

$$v = 2k_8[I_2][HNO] = 2k_8[I_2] \left(\frac{k_3[INHOH] + k_6[{}^+INH_2OH]}{k_8[I_2]} \right) = 2k_3[INHOH] + 2k_6[{}^+INH_2OH]$$

$$v = \frac{2k_3k_1[I_2][NH_2OH]}{k_{-1}[H^+][I^-] + k_3 + k_2[H^+]} + \frac{2k_6k_4[I_2][{}^+NH_3OH]}{k_{-4}[H^+][I^-] + k_6 + k_5[H^+]}$$

$$v = [I_2][{}^+NH_3OH] \left(\frac{2k_3k_1}{k_{-1}[H^+][I^-] + k_3 + k_2[H^+]} \frac{Ka}{[H^+]} + \frac{2k_6k_4}{k_{-4}[H^+][I^-] + k_6 + k_5[H^+]}} \right)$$

$$\frac{v}{[I_2][{}^+NH_3OH]} = \left(\frac{2k_1}{\frac{k_{-1}}{k_3}[H^+][I^-] + 1 + \frac{k_2}{k_3}[H^+]} \frac{Ka}{[H^+]} + \frac{2k_4}{\frac{k_{-4}}{k_6}[H^+][I^-] + 1 + \frac{k_5}{k_6}[H^+]}} \right)$$

En introduisant les coefficients α et β

$$\frac{v}{[I_2][{}^+NH_3OH]} = \left(\frac{2k_1}{\beta[H^+][I^-] + 1 + \alpha[H^+]} \frac{Ka}{[H^+]} + \frac{2k_4}{\beta[H^+][I^-] + 1 + \alpha[H^+]}} \right)$$

$$\frac{v}{[I_2][{}^+NH_3OH]} = \frac{2}{\beta[H^+][I^-] + 1 + \alpha[H^+]} \left(k_1 \frac{Ka}{[H^+]} + k_4 \right)$$

Modèle précédent Y_5

Q26. On suppose toujours que l'expression précédente reste valable au début de la réaction. Pour la figure

A6, on a comme grandeur portée en ordonnée $Y_6 = \frac{Y_5[{}^+NH_3OH]_0[I_2]_0}{v_0}$

Soit $Y_6 = 1 + \alpha[H^+] + \beta[H^+][I^-] = (1 + \alpha[H^+]) + \beta[H^+][I^-]$

Y_6 est une fonction affine de $[I^-]$ de coefficient directeur $\beta[H^+]$ et d'ordonnée à l'origine $(1 + \alpha[H^+])$

Pour $[H^+]_0 = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, ordonnée à l'origine = 2 d'où $1 + \alpha \cdot 10^{-1} = 2$ et $\alpha = 10$

Pour $[H^+]_0 = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, ordonnée à l'origine = 1,012 d'où $1 + \alpha \cdot 10^{-3} = 1,012$ et $\alpha = 0,012/10^{-3} = 12$

Valeur moyenne $\alpha = 11$

Pour $[H^+]_0 = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, coefficient directeur = 3450 d'où $\beta = 3450/10^{-1} = 34500$

Pour $[H^+]_0 = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$, coefficient directeur = 51 d'où $\beta = 51/10^{-3} = 51\,000$

Valeur moyenne $\beta = 42\,000$

Q27. Pour $[H^+]_0 = 10^{-1} \text{ molL}^{-1}$, on observe une forte croissance de Y_6 en fonction de $[I^-]$, et une forte croissance de Y_6 équivaut à une forte diminution de v_0 .

On peut donc dire que la réaction est auto-inhibée. Cette inhibition est moins importante pour $[H^+] = 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$

Q28. On ne se placera pas en milieu très acide.

Par ailleurs, il ne faut surtout pas ajouter d'ions iodure au milieu. L'influence des ions iodure formés au cours de la réaction pourra être diminuée en utilisant un excès d'hydroxylamine.

IV - Détermination du mécanisme réactionnel pour une réaction d'échange de ligand (X, PC, 2023)

Q29. La loi d'Arrhénius s'écrit : $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$

Il s'agit d'une loi **empirique** proposée pour interpréter les résultats expérimentaux : $\ln k$ est une fonction affine de $1/T$.

La relation d'Eyring est issue du **modèle de l'état de transition** proposé pour interpréter la dynamique d'une réaction à **l'échelle microscopique**.

Q30. On a $\Delta_r G^\ddagger = \Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger$ d'où $k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta_r H^\ddagger - T \Delta_r S^\ddagger}{RT}\right) C^{\circ \Delta n}$

On en déduit : $\ln\left(\frac{k h}{k_B T}\right) = \frac{\Delta_r H^\ddagger}{RT} - \frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$

En d'autres termes $\ln\left(\frac{k h}{k_B T}\right)$ est une fonction affine de $\frac{1}{T}$ avec $\frac{\Delta_r H^\ddagger}{R}$: coefficient directeur et $-\frac{\Delta_r S^\ddagger}{R}$ ordonnée à l'origine.

Q31 et 32

```

# XPC2023-regression lineaire.py
01| #Régression linéaire avec polyfit
02| import numpy as np
03| import matplotlib.pyplot as plt
04| ## Valeurs des constantes
05| kB= 1.38e-23
06| R= 8.314
07| h = 6.63e-34
08|
09|
10| ## Résultats expérimentaux : valeurs des constantes d evitesse en
fonction dela température
11| T= np.asarray ([394.5,391.2,386.9,377.7,371.3,367.8,362.9])
12| k=np.asarray([5750,4582,3199,1832,1148,816,553])
13|
14| ## Grandeurs utilisées pour le modèle
15| x=1/T
16| y=np.log(h/kB)+np.log(x)+np.log(k)
17|
18| ##régression linéaire
19| coef=np.polyfit(x,y,1)
20| #a=coef[0]
21| #b=coef[1]
22| a,b= np.polyfit(x,y,1)
23| y_modele = a*x+b
24|
25| ## Tracé des courbes
26| plt.plot ( x,y,'b',markersize=3,label='valeurs expérimentales')
27| plt.plot (x,y_modele,'r',markersize=1,label='modele linéaire')
28| plt.legend()
29| plt.xlabel("1/T")
30| plt.ylabel ("Y=ln(hk/kBT)")
31| plt.grid ()
32| plt.show()
33|
34| ## détermination des grandeurs thermodynamiques
35| DrH= int (-a*R)
36| DrS= int (b*R)
37| print ("valeur de l'enthalpie d'activation = " , DrH/1000, 'kJ/
mol')
38| print ("valeur de l'entropie d'activation = " , DrS,'J/K/mol')

```

Q33. Si on suppose que les trois mécanismes peuvent se produire simultanément , la vitesse de disparition de s'exprime selon :

$$v = v_A + v_D + v_I = (k_A [H_2O] + k_D + k_I [H_2O]) [M] ; k_{app} = k_A [H_2O] + k_D + k_I [H_2O]$$

Q34. Le signe de l'entropie de réaction peut être reliée à la variation du nombre d'entités , lui-même significative du désordre .

	Nombre d'entités Réactives	Nombre d'entités Produites	Signe de $\Delta_r S^\ddagger$
Mécanisme associatif	2	1	< 0
Mécanisme dissociatif	1	2	> 0
Mécanisme concerté	2	2	≈ 0

Q35. Par analogie aux relations de la thermodynamique classique: $\Delta_r V^\ddagger = \left(\frac{\partial \Delta_r G^\ddagger}{\partial P} \right)_T$

Ainsi :

$$\Delta_r V^\ddagger = - \frac{\partial}{\partial P} \left(RT \ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right) \right)_T = - RT \frac{\partial}{\partial P} \left(\ln \left(\frac{kh}{k_B T} \right) \right)_T = - RT \frac{\partial}{\partial P} (\ln(k))_T = - RT \frac{\left(\frac{\partial k}{\partial P} \right)_T}{k}$$

$$\Delta_r V^\ddagger = - \frac{RT}{k} \left(\frac{\partial k}{\partial P} \right)_T$$

Q36. $\Delta_r V^\ddagger$ a la même signe que $\Delta_r S^\ddagger$

Chemin caractérisé par $\Delta_r V^\ddagger = -13,5 < 0$: mécanisme associatif

Chemin caractérisé par $\Delta_r V^\ddagger = +13,5 < 0$: mécanisme dissociatif

Chemin restant : mécanisme concerté

Pour le mécanisme associatif (passant par C), CR_1 augmente quand on passe des réactifs à l'état de transition puis n'évolue pas quand on passe de l'état de transition au produit :

CR_1 s'identifie à la longueur de la liaison rompue ℓ_1

Q37. Pour les mécanismes associatif et dissociatif , la variation du volume est liée au gain ou à la perte d'une molécule d'eau par entité de complexe . Ainsi , en valeur absolue , $\Delta_r V^\ddagger$ exprimé en mol⁻¹ s'identifie au volume d'une mole d'eau .

En considérant que la masse volumique de l'eau liquide est 1000 g L^{-1} , $V_{\text{mol}}(\text{eau}) = 18 \text{ mL mol}^{-1}$

Soit pour le mécanisme associatif : $\Delta_r V^\ddagger = +18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Pour le mécanisme dissociatif $\Delta_r V^\ddagger = -18 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Ces valeurs sont bien du même ordre de grandeur que $13,5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

Enfin pour le mécanisme concerté , la perte d'une molécule d'eau est compensée par le gain d'une autre molécule d'eau , soit $\Delta_r V^\ddagger \approx 0$.

Q38. A partir des réponses précédentes on peut proposer un mécanisme associatif pour In^{3+} et un mécanisme dissociatif pour Al^{3+} et Ga^{3+} .

Q39. Pour l'ion Al^{3+} , $\Delta_r S^\ddagger > 0$ est bien compatible avec le mécanisme dissociatif .

Q40. Il apparait que le mécanisme associatif est observé pour l'ion dont le rayon ionique est le plus grand : plus l'ion est volumineux et plus il sera possible à une molécule d'eau de venir se coordonner dans l'état de transition .