

PCSI 2020/2021

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°3

I) Thermolyse de l'éther de diéthylo

1) La pression dans une enceinte gazeuse dépend de la quantité de matière totale de gaz présents. On réalise un tableau d'avancement pour déterminer comment cette quantité évolue au cours de la transformation, en notant n_0 la quantité initiale d'éther, et ξ l'avancement :

	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	C_2H_6	CH_3CHO	total
état initial ($t = 0$)	n_0	0	0	n_0
état ultérieur (t quelconque)	$n_0 - \xi$	ξ	ξ	$n_0 - \xi + \xi + \xi$ $= n_0 + \xi$

La pression initiale mesurée dans l'enceinte est, en considérant le gaz comme parfait :

$$p_0 = \frac{n_0 RT}{V}$$

Le temps de demi-réaction est la durée nécessaire pour que la moitié du réactif limitant (ici l'unique réactif, l'éther) ait disparu. C'est donc l'instant pour lequel l'avancement atteint la valeur $\xi_\tau = \frac{n_0}{2}$.

La quantité de matière de gaz est alors $n_{tot} = n_0 + \xi_\tau = \frac{3}{2}n_0$, et la pression dans l'enceinte est donc :

$$p_\tau = \frac{\left(\frac{3}{2}n_0\right) RT}{V}$$

Comme le volume V et la température T sont constants, on en déduit immédiatement :

$$p_\tau = \frac{3}{2}p_0$$

Ainsi :

Pour mesurer le temps de demi-réaction, on mesure la durée nécessaire pour que la pression dans l'enceinte soit multipliée par $\frac{3}{2}$.

2) D'après l'énoncé, la loi de vitesse que l'on a établie est celle d'une décomposition d'ordre 1 ($v = k \cdot [(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]^1$). Or les décompositions d'ordre 1 sont les seules dont le temps de demi-réaction est **indépendant de la concentration initiale de réactif**.

Ainsi, en recommençant l'expérience de décomposition à la même température mais avec différentes concentrations initiales d'éther (donc différentes valeurs de p_0), on s'est aperçu que le temps de demi-réaction était toujours le même, aux incertitudes expérimentales près. C'est ainsi que l'on en a déduit que la réaction était d'ordre 1.

3) On résout le mécanisme proposé, c'est-à-dire que l'on cherche la loi de vitesse macroscopique qu'il implique.

Selon l'énoncé, la vitesse de la réaction est définie par :

$$v = -\frac{d[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}]}{dt}$$

D'après le mécanisme, on a donc :

$$v = -\frac{d[(C_2H_5)_2O]}{dt} = -(-v_1 - v_2 + v_4) = v_1 + v_2 - v_4$$

Pour simplifier la résolution du problème, on applique la méthode de Bodenstein, ou **approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS)**, qui postule que lorsque des intermédiaires très réactifs apparaissent dans un mécanisme, leur concentration reste très faible devant celle des réactifs et produits ; après une courte durée d'induction, on peut considérer qu'ils sont produits et détruits sensiblement à la même vitesse.

Ici, les intermédiaires réactionnels sont des radicaux libres, entités a priori très réactives, on établit alors les relations suivantes :

$$\frac{d[CH_3^\bullet]}{dt} = v_1 - v_2 + v_3 - v_4 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 + v_3 \approx v_2 + v_4$$

$$\frac{d[C_2H_5OCH_2^\bullet]}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \xrightarrow{\text{AEQS}} v_1 + v_2 \approx v_3 + v_4$$

En additionnant ces deux équations issues de l'AEQS, on établit que $v_1 = v_4$, ce qui donne immédiatement également que $v_2 = v_3$.

En conclusion : en régime quasi-stationnaire, les vitesses sont liées par :

$$\begin{cases} v_1 = v_4 \\ v_2 = v_3 \end{cases}$$

Il reste alors à exprimer chacune des vitesses des étapes du mécanisme en appliquant la loi de Van't Hoff, qui stipule que **pour des actes élémentaires, l'ordre est égal à la molécularité**. Le système devient :

$$\begin{cases} k_1[(C_2H_5)_2O] = k_4[CH_3^\bullet][C_2H_5OCH_2^\bullet] \\ k_2[CH_3^\bullet][(C_2H_5)_2O] = k_3[C_2H_5OCH_2^\bullet] \end{cases}$$

En divisant ces deux équations terme à terme, on obtient une expression en fonction du seul intermédiaire CH_3^\bullet :

$$\frac{k_1}{k_2[CH_3^\bullet]} = \frac{k_4[CH_3^\bullet]}{k_3} \Rightarrow [CH_3^\bullet] = \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}}$$

On peut alors reprendre l'expression de la vitesse de la réaction, la simplifier avec l'AEQS...

$$v = -\frac{d[(C_2H_5)_2O]}{dt} = v_1 + v_2 - v_4 = v_2$$

... puis exprimer v_2 avec la loi de Van't Hoff et utiliser l'expression de $[CH_3^\bullet]$ que l'on vient d'établir :

$$v = v_2 = k_2[CH_3^\bullet][(C_2H_5)_2O] = k_2 \sqrt{\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4}} [(C_2H_5)_2O] = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}} [(C_2H_5)_2O]$$

Conclusion :

Le mécanisme proposé conduit, en régime stationnaire, à la loi de vitesse suivante :

$$v = k \cdot [(C_2H_5)_2O], \text{ avec } k = \sqrt{\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}}$$

Ceci correspond bien à la loi de vitesse d'ordre 1 observée expérimentalement.

4) Le mécanisme proposé est compatible avec la loi de vitesse expérimentale, mais rien ne dit qu'un autre mécanisme ne le serait pas également. Avec ce seul résultat cinétique, on **ne peut donc pas être certain** que ce mécanisme est bien celui de la réaction.

II) Le chrome

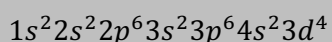
Configuration électronique

1) La règle de Klechkowski permet d'obtenir la configuration électronique à l'état fondamental de la grande majorité des atomes :

Les orbitales atomiques (OA) se remplissent dans l'ordre croissant de la somme $n + \ell$ et, en cas d'égalité, dans l'ordre croissant de n .

(n : nombre quantique principal ; ℓ : nombre quantique secondaire, ou azimutal)

2) Si on place les $Z = 24$ électrons d'un atome de chrome neutre en appliquant la règle de Klechkowski, on obtient la configuration électronique suivante :



Les OA de valence sont celles de nombre quantique principal le plus élevé, ici $n_{max} = 4$ donc l'OA $4s$, et celles de n inférieur correspondant à un niveau énergétique non rempli, ici les OA $3d$.

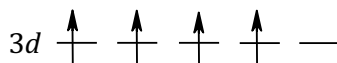
Les OA de valence sont les OA $4s$ et $3d$: le chrome a 6 électrons de valence.

Nombres quantiques caractérisant ces OA :

- pour $4s$: $n = 4$; $\ell = 0$; $m_\ell = 0$;
- pour $3d$: $n = 3$; $\ell = 2$; $m_\ell = -2, -1, 0, +1$ ou $+2$.

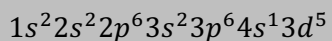
3) Selon la **règle de Hund**, lorsque plusieurs orbitales atomiques de même énergie sont disponibles, les électrons occupent le maximum d'OA à spins parallèles avant de s'apparier.

Les orbitales pleines contiennent nécessairement des paires d'électrons. Les électrons célibataires ne peuvent donc être que dans les OA $3d$. On y applique la règle de Hund :

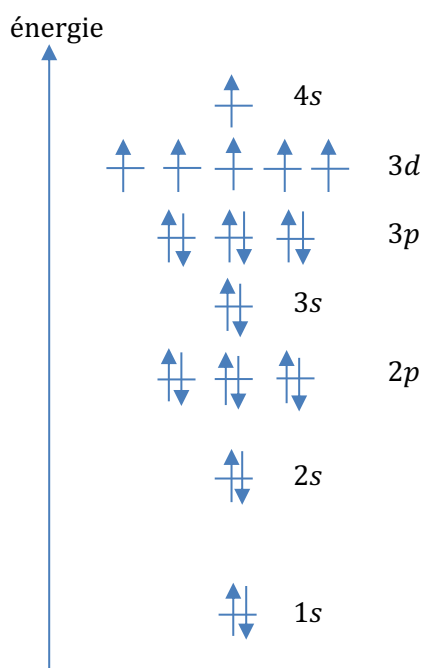


On prévoit donc 4 électrons célibataires.

4) Le chrome admet 6 électrons de valence répartis dans les OA $4s$ et $3d$. Comme il y a une OA $4s$ et cinq OA $3d$, le seul moyen d'obtenir en définitive 6 électrons célibataires est de remplir chaque OA avec un électron... ce qui conduit à la répartition $4s^1 3d^5$ pour les électrons de valence. La configuration électronique correcte du chrome à l'état fondamental est donc :



5) Pour un atome polyélectronique, l'énergie des OA croît avec n et, pour une même valeur de n , croît avec ℓ . D'où le diagramme énergétique :



Isotopie et masse molaire

6) Deux atomes sont des isotopes s'ils font partie du même élément chimique (même numéro atomique Z) mais que leurs noyaux ont des masses différentes.

Des isotopes ont donc dans leur noyau :
 - le même nombre Z de protons ;
 - des nombres N de neutrons différents.

Le nombre désignant un isotope est le nombre de masse A , c'est-à-dire le nombre total de nucléons (protons+neutrons). Le noyau de ^{50}Cr possède ainsi :

$A = 50$ nucléons, dont $Z = 24$ protons et $N = A - Z = 26$ neutrons.

7) La masse molaire du chrome naturel est la moyenne de la masse molaire de ses isotopes pondérée par l'abondance naturelle.

Or on sait que la masse molaire d'un isotope vaut $M(^A\text{Cr}) \approx A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, avec une précision de l'ordre de $\pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. On trouve donc :

$$M(\text{Cr}) = \frac{4,3 \times 50,0 + 83,8 \times 52,0 + 9,5 \times 53,0 + 2,4 \times 54,0}{100} \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La moyenne de valeurs comprises entre 50,0 et 54,0 ne peut être comprise qu'entre ces deux valeurs ; on peut donc rejeter les valeurs proposées « 24,014 » et « 24,0 ».

De plus, comme chaque masse molaire entrant dans le calcul n'est connue qu'avec la précision d'un chiffre après la virgule, les deux derniers chiffres de la valeur « 52,057 » ne peuvent pas être des chiffres significatifs. On conclut donc :

$$M(\text{Cr}) = 52,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

La réactivité du chrome

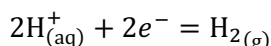
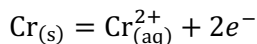
8) Le gaz inflammable reconnaissable au jappement aigu lorsqu'on présente une allumette à la sortie du tube à essais est :

le dihydrogène H_2 .

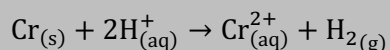
9) Le chrome métallique disparaît et on le retrouve sous forme d'ions $\text{Cr}_{(\text{aq})}^{2+}$: **il cède donc des électrons**. Les électrons sont captés par les ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ pour donner $\text{H}_{2(\text{g})}$: les ions $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ sont réduits.

Le chrome est un réducteur.

10) On peut, facultativement, écrire les deux demi-équations électroniques et les ajouter pour faire disparaître les électrons échangés :



L'équation de la réaction est :



11) Le fluor fait partie de la colonne n°17 du tableau périodique.

Le fluor est un halogène.

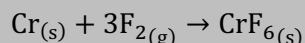
Les autres éléments de cette famille sont, par Z croissant : le **chlore**, le **brome** et l'**iode** (on peut éventuellement aussi citer l'astate, qui est un élément radioactif ne se trouvant qu'à l'état de traces sur Terre).

12) Le fluor étant situé en haut à droite du tableau périodique, son électronégativité est très élevée. Le gaz F_2 est un oxydant très puissant. Le fluor ($1s^2 2s^2 2p^5$) tend à capter un électron supplémentaire pour compléter sa couche de valence et acquérir la configuration électronique du gaz noble qui le suit (néon) et devenir ainsi l'**ion F^-** .

D'après la formule brute du corps obtenu, CrF_6 , on en déduit, par électroneutralité, que les ions du chrome doivent être les **ions Cr^{6+}** . La formation de ces ions était prévisible, car dans les conditions drastiques dans lesquelles cette expérience est conduite (haute pression, température élevée, oxydant très puissant F_2), on obtient une oxydation poussée du chrome, qui le conduit à **perdre ses six électrons de valence**.

Dans CrF_6 , on trouve les ions F^- et Cr^{6+} .

13) Équation de la réaction :



14) Le chrome résiste très bien à l'oxydation dans des conditions d'utilisation courantes, car il tend à se recouvrir d'une **couche très fine d'oxyde, adhérente et étanche**, qui le protège de l'action oxydante de l'eau et du dioxygène de l'air. On dit que le chrome est **passivé**. Il s'agit d'un blocage cinétique.

15) Un métal noble est un métal thermodynamiquement insensible à l'oxydation dans l'environnement, c'est-à-dire par l'eau et par le dioxygène de l'air. Il ne se corrode pas. **L'or** est le métal le plus noble du tableau périodique.

Le chrome **n'est pas** un métal noble dans le sens où il est bon réducteur, comme l'ont montré les réactions précédentes (notamment le traitement par l'acide chlorhydrique). Sa grande résistance à la corrosion dans les conditions usuelles est due à un blocage cinétique, et non pas à une raison thermodynamique.

Préparation du chrome par aluminothermie

16) Les composés Cr_2O_3 et Al_2O_3 sont des solides ioniques, car l'oxygène est beaucoup plus

électronégatif que le chrome ou l'aluminium. L'oxygène y est sous forme d'ions O^{2-} car cet élément, de configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$ a tendance à compléter sa couche de valence avec deux électrons, et acquérir ainsi la configuration électronique du gaz noble qui le suit, le néon.

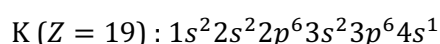
Par électroneutralité, on en déduit que Cr_2O_3 contient des cations Cr^{3+} et que Al_2O_3 contient des cations Al^{3+} .

Ainsi, lors de la réaction d'aluminothermie, le chrome passe d'ions Cr^{3+} dans Cr_2O_3 à des atomes Cr neutres dans le métal : il gagne donc des électrons, il est **réduit**.

Pour l'aluminium, c'est l'inverse. Il passe d'atomes Al neutres dans le métal à des ions Al^{3+} dans Al_2O_3 . Il perd donc des électrons : il est oxydé.

Dans la réaction d'aluminothermie, l'aluminium (qui est un excellent réducteur) se trouve oxydé, et le chrome est réduit en chrome métallique.

17) On écrit la configuration électronique du potassium :



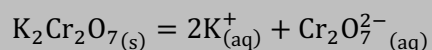
La configuration se termine par $4s^1$: le potassium est donc dans la 1^{ère} colonne du bloc s, c'est-à-dire la **première colonne du tableau périodique**.

Le potassium est un métal alcalin.

Étant très peu électronégatif, cet élément tend à **perdre son unique électron de valence** et à se retrouver sous forme de cation K^+ . Comme $K_2Cr_2O_7$ est un solide ionique, on en déduit par électroneutralité que l'ion dichromate est l'ion polyatomique $Cr_2O_7^{2-}$.

Le dichromate de potassium contient des ions K^+ et des ions $Cr_2O_7^{2-}$.

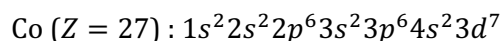
18) Lorsqu'un solide ionique se dissout dans l'eau, les ions qui le constituent sont solvatés et se dispersent dans le solvant :



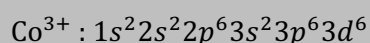
III) Réactivité de complexes du cobalt en solution aqueuse

1) Pour obtenir la configuration électronique d'un cation monoatomique, on écrit d'abord celle de l'atome neutre, puis on retire le nombre d'électrons approprié en commençant par les OA de plus haute énergie.

D'après la règle de Klechkowski, la configuration électronique d'un atome Co à l'état fondamental est :



Pour un atome polyélectronique, l'énergie des OA croît avec n et, pour une même valeur de n , croît avec l . Les OA les plus hautes en énergie sont donc les OA $4s$, suivie des OA $3d$. Pour obtenir la configuration électronique de Co^{3+} , on retire donc les deux électrons de $4s$ et un électron de $3d$:



Stabilité thermodynamique du complexe $[Co(NH_3)_6]^{3+}$ en solution aqueuse

2) Réaction (R1) : le texte décrit un état d'équilibre en solution aqueuse. Si on admet qu'on peut assimiler l'activité des solutés à leur concentration et l'activité du solvant à 1, la loi de Guldberg et Waage donne :

$$K^{\circ}_1 = Q_{1eq} = \frac{[Co(NH_3)_5(H_2O)]_{eq}^{3+} \cdot [NH_4^+]_{eq}}{[Co(NH_3)_6]_{eq}^{3+} \cdot [H^+]_{eq}}$$

D'après, l'énoncé $[\text{NH}_4^+]_{eq} = [\text{H}^+]_{eq} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (le texte est un peu ambigu quant à savoir s'il s'agit des concentrations d'équilibre ou initiales, mais comme il s'agit sans doute de solutés en très grand excès par rapport aux complexes, ces concentrations sont de toutes façons quasi-constantes).

De plus, l'énoncé indique que si on introduit le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ en solution, alors à l'équilibre, seulement 0,01% sont inchangés... ce qui signifie que si on introduit une concentration C_0 du complexe, alors on aura à l'équilibre : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{eq}^{3+} = \frac{0,01}{100} C_0$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})]_{eq}^{3+} = \frac{99,99}{100} C_0$.

On peut alors calculer :

$$K^{\circ}_1 = \frac{99,99}{0,01} \approx 1 \cdot 10^{+4}$$

On ne peut bien sûr pas donner plus de chiffres significatifs car il ne s'agit que d'une estimation grossière (assimilation d'activités et concentrations alors que celles-ci sont très élevées pour certains solutés, donnée « 0,01% environ »...).

Réaction (R2) : le texte décrit à nouveau un état d'équilibre. Le corps condensé pur $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$, d'activité 1, est présent (« à l'équilibre avec $\text{Co}(\text{OH})_{3(s)}$ »). On peut donc appliquer la loi de Guldberg et Waage :

$$K^{\circ}_2 = Q_{2eq} = \frac{[\text{NH}_3]_{eq}^6}{[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{eq}^{3+} \cdot [\text{OH}^-]_{eq}^3 \cdot (c^{\circ})^2}$$

D'après, l'énoncé $[\text{NH}_3]_{eq} = [\text{OH}^-]_{eq} = 1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (avec la même remarque que pour (R1)). Et l'énoncé donne la valeur : $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_{eq}^{3+} = 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

On peut alors calculer :

$$K^{\circ}_2 = \frac{1}{10^{-7}} \approx 1 \cdot 10^{+7}$$

D'après le texte de H. Taube, on peut estimer :

$$K^{\circ}_1 \approx 1 \cdot 10^{+4} \text{ et } K^{\circ}_2 \approx 1 \cdot 10^{+7}$$

Attention : les informations du texte concernant la cinétique des réactions ne devaient pas être prises en compte pour répondre à cette question ! Les constantes d'équilibre sont des grandeurs thermodynamiques !

Étude cinétique de la substitution de Cl^- par OH^- dans un complexe

3) Si la réaction se déroulait en un unique acte élémentaire, donc en un choc de OH^- sur le complexe $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$, conduisant à l'expulsion directe de Cl^- substitué par OH^- , alors la loi de vitesse suivrait la **loi de de Van't Hoff**. Les ordres partiels de OH^- et $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ seraient égaux à leur molécularité, soit 1 et 1, d'où :

$$v = k_0 \cdot [\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} \cdot [\text{OH}^-]$$

4) D'après les informations fournies, S.C. Chan a travaillé en grand excès de OH^- et a ainsi mesuré des constantes cinétiques de « pseudo ordre 1 ». Cela signifie que, pour $[\text{OH}^-]$ donné, l'ordre apparent 1 est confirmé, c'est-à-dire qu'il a trouvé une loi de vitesse du type : $v = k_{obs} \cdot [\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$.

Cependant, si la loi de vitesse de la question 3 était correcte, alors la constante k_{obs} dépendrait de la valeur choisie pour $[\text{OH}^-]$ selon la loi : $k_{obs} = k_0 \cdot [\text{OH}^-]$.

En portant les points ($[\text{OH}^-], k_{obs}$) sur un graphe, on devrait donc obtenir des points alignés avec l'origine. Or le graphe fourni montre que ce n'est pas le cas : on observe une **courbure manifeste**.

La loi cinétique est donc contredite par l'expérience : l'hypothèse d'un mécanisme $\text{S}_\text{N}2$ (comportant un unique acte élémentaire), est donc à rejeter.

5) L'approximation de l'équilibre rapide consiste à dire que, lorsque deux étapes renversables (1)

et (-1) d'un mécanisme ont des vitesses très grandes par rapport à toutes les autres réactions impliquant les espèces de ces étapes, alors, au bout d'une très courte durée d'induction, ces deux étapes renversables atteignent quasiment un état d'équilibre ($v_1 \approx v_{-1}$; loi de Guldberg et Waage applicable).

Ici, on a un système d'équations renversables noté « équilibre rapide », suivi d'une étape indiquée comme difficile. On peut donc appliquer l'approximation, et donc la loi de Guldberg et Waage :

$$K = \frac{[[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}, \text{OH}^-] \cdot c^\circ}{[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+} \cdot [\text{OH}^-]}$$

De plus, le bilan de matière (en concentrations) de cet équilibre donne, avec les notations de l'énoncé :

	$[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$	$[\text{OH}^-]$	$[[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}, \text{OH}^-]$
apporté	a	grand excès	0
équilibre rapide	$a - x$	grand excès	x

Note : ce bilan ne prend pas en compte la décomposition de la paire d'ions due à la suite du mécanisme, qui est beaucoup plus lente que la réalisation de cet équilibre. Ceci qui se justifie par le fait que S.C. Chan a réalisé son étude « pour des avancements faibles », c'est-à-dire pour une très faible quantité de $[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ produite.

Ainsi, après une durée d'induction, on a la relation :

$$K = \frac{x \cdot c^\circ}{(a - x) \cdot [\text{OH}^-]}$$

On en déduit :

$$K(a - x)[\text{OH}^-] = xc^\circ$$

$$aK[\text{OH}^-] = xc^\circ + xK[\text{OH}^-]$$

D'où la relation demandée :

$$x = \frac{aK[\text{OH}^-]}{c^\circ + K[\text{OH}^-]}$$

Remarque : $c^\circ = 1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ désigne la concentration unitaire. L'énoncé écrivait la relation ci-dessus en indiquant la valeur « 1 » à la place de c° , mais écrire c° est plus rigoureux pour respecter l'homogénéité de la formule.

6) La deuxième paire d'ions, à savoir l'intermédiaire $\{[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}, \text{Cl}^-\}$, est produite par l'étape difficile (dont on notera v_2 la vitesse), et détruite par l'étape très facile (dont on notera v_3 la vitesse).

On peut donc lui appliquer l'AEQS, qui consiste à dire que, sa concentration restant infime dans le milieu, on a l'égalité : $v_2 \approx v_3$ après une courte durée d'induction.

Or la vitesse de la réaction globale est définie par $v = \frac{d[\text{Co}(\text{OH})(\text{NH}_3)_5]^{2+}}{dt}$, qui est égale à v_3 d'après le mécanisme... donc à v_2 .

Il reste à appliquer la loi de Van't Hoff à v_2 , acte élémentaire de constante cinétique k , et on obtient :

$$v = v_3 \approx v_2 = k \cdot [[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]^{2+}, \text{OH}^-] = k \cdot x$$

Pour exprimer la vitesse en fonction de a , on remplace x par son expression établie à la question précédente :

$$v = k \cdot x = k \cdot \frac{aK[\text{OH}^-]}{c^\circ + K[\text{OH}^-]} = k_{obs} \cdot a \dots \text{avec } k_{obs} = \left(\frac{kK[\text{OH}^-]}{c^\circ + K[\text{OH}^-]} \right)$$

7) Pour vérifier ce nouveau modèle cinétique, il faut linéariser l'expression de k_{obs} . Pour cela, on passe à l'inverse :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{k} + \frac{c^{\circ}}{kK} \cdot \frac{1}{[OH^{-}]}$$

Ainsi, en portant les points $\left(\frac{1}{[OH^{-}]}; \frac{1}{k_{obs}}\right)$ sur un graphe, on devrait obtenir des points alignés. C'est bien ce qu'on observe sur le graphe proposé par S.C. Chan ! Il n'y a cette fois aucune courbure décelable. On peut donc conclure :

Les résultats cinétiques sont en accord avec le mécanisme S_N2 IP.

En réalisant une régression linéaire avec les points du graphe précédent, on obtient une droite d'équation : $y = a \cdot x + b$. Par comparaison avec la loi modèle, on voit qu'on peut assimiler l'ordonnée à l'origine b à $\frac{1}{k}$ et le coefficient directeur a à $\frac{c^{\circ}}{kK}$

On peut donc trouver les valeurs de k et K en effectuant :

$$k = \frac{1}{b}$$

$$K = \frac{b}{a} c^{\circ}$$

8) En comparant le mécanisme S_N1 CB et S_N2 IP, on voit que les intermédiaires réactionnels sont de nature différente, mais que le schéma est le même : un pré-équilibre rapide produisant un premier intermédiaire réactionnel, puis un deuxième intermédiaire produit difficilement et détruit facilement. La résolution cinétique donnera donc exactement la même loi de vitesse dans les deux cas !

9) Tout d'abord, on peut exprimer la constante K_{ech} , qui gouverne les proportions isotopiques de l'oxygène entre l'eau et les ions OH^{-} qu'elle contient :

$$K_{ech} = \frac{[H_2^{18}O] \cdot [^{16}OH^{-}]}{[H_2^{16}O] \cdot [^{18}OH^{-}]} = \frac{[^{16}OH^{-}]}{[^{18}OH^{-}]} = 1,040 \pm 0,003$$

Remarque : il ne faut pas remplacer l'activité de l'eau par 1 dans ce cas, car le milieu est considéré comme un mélange de deux eaux différentes : $H_2^{18}O$ et $H_2^{16}O$.

En analysant le mécanisme S_N2 IP, on constate que l'atome d'oxygène se retrouvant dans le complexe hydroxo final provient directement d'un ion HO^{-} entré dans la première étape. Par conséquent, la répartition isotopique $\frac{[^{16}O]}{[^{18}O]}$ dans le complexe hydroxo devrait être exactement la même que celle qu'il y a entre les ions HO^{-} dans le milieu, c'est-à-dire $\frac{[^{16}OH^{-}]}{[^{18}OH^{-}]}$.

Ainsi, le fractionnement isotopique, qui est la répartition isotopique rapportée à celle du solvant, devrait valoir :

$$f_{S_N2 \text{ IP}} = \frac{\frac{[^{16}O]}{[^{18}O]} \text{ dans le complexe hydroxo}}{\frac{[^{16}O]}{[^{18}O]} \text{ dans le solvant (eau)}} = \frac{[^{16}OH^{-}]}{[^{18}OH^{-}]} = K_{ech} = 1,040 \pm 0,003$$

En analysant le mécanisme S_N1 CB, on voit que l'oxygène du complexe hydroxo provient d'une molécule d'eau qui a été incorporée dans la dernière étape. Par conséquent, la répartition isotopique $\frac{[^{16}O]}{[^{18}O]}$ dans le complexe hydroxo devrait être exactement la même que celle qu'il y a entre les molécules d'eau, c'est-à-dire $\frac{[H_2^{16}O]}{[H_2^{18}O]}$.

Ainsi, le fractionnement isotopique devrait valoir :

$$f_{S_N1\text{ CB}} = f = \frac{\frac{[^{16}\text{O}]}{[^{18}\text{O}]} \text{ dans le complexe hydroxo}}{\frac{[^{16}\text{O}]}{[^{18}\text{O}]} \text{ dans le solvant (eau)}} = \frac{\frac{[\text{H}_2^{16}\text{O}]}{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}}{\frac{[\text{H}_2^{16}\text{O}]}{[\text{H}_2^{18}\text{O}]}} = 1,000$$

L'expérience permet de mesurer : $f = 1,005 \pm 0,001$. Cette valeur est beaucoup plus proche de la valeur 1,000 que de la valeur $1,040 \pm 0,003$. On en déduit :

le mécanisme S_N1 CB rend mieux compte du fractionnement isotopique observé.

Cependant, la valeur expérimentale, même en tenant compte de l'incertitude, n'est pas exactement compatible avec la valeur 1,000. Ainsi, on peut imaginer que les deux mécanismes pourraient se produire en parallèle, le mécanisme S_N1 CB étant beaucoup plus rapide que le mécanisme S_N2 IP. Cela permettrait d'expliquer pourquoi on trouve une valeur de f comprise entre 1,000 et 1,040, mais beaucoup plus proche de 1,000...