

DM 1 : REVISIONS STRUCTURE DE LA MATIERE, CINETIQUE ET CHIMIE ORGANIQUE

Ce DM est à rendre au plus tard le lundi 1^{er} septembre. Si vous voulez, vous pouvez me l'envoyer **dès début aout** par mail à l'adresse kapotaprepa@gmail.com, en **format pdf** et les programmes en **format .py**. Si vous me l'envoyez assez tôt, vous recevrez votre correction le 1^{er} septembre, sinon il faudra attendre... Je ne corrige que les 15 1^{ers} lots de programmes python, les autres je vérifierai qu'ils compilent bien et qu'ils donnent le résultat attendu : 1^{ers} arrivés, 1^{ers} servis !

Chapitres de PCSI à revoir :

- Description des entités chimiques moléculaires (Modèle de Lewis, VSEPR, moment dipolaire...)
- **Forces intermoléculaires (Forces associées aux liaisons de Van der Waals et aux liaisons hydrogène)**
- **TOUS les chapitres de Cinétique**
- **Chimie organique : (faites des fiches !)**
 - Nomenclature
 - Stéréochimie (conformation : éthane, butane, configuration : énantiométrie, diastéromérisation, classement CIP, chiralité)
 - Mécanismes S_N1, S_N2, E1 et E2 et les compétitions
- **Des fiches de nomenclature, de VSEPR, S_N et E, liaisons intermoléculaires... sont disponibles sur <https://cahier-de-prepa.fr/pc-thiers/> onglet chimie puis fiches**
- **l'énoncé est disponible sur <https://cahier-de-prepa.fr/pc-thiers/> onglet Chimie puis DM1-2526**

EXERCICE 1 : LEWIS ET VSEPR (ECHAUFFEMENT)

On rappelle :

- Pour trouver la structure de Lewis **vous DEVEZ calculer** le nombre d'e- de valence de la structure: $N_v = \sum_{\text{élément}} N_{v,i} - \text{charge globale}$. Le nombre de doublet à placer est alors $N_v/2$, ou utiliser la description de chaque atome (avec les dnl et les e- célibataires)

- **Les formes de Lewis les plus probables sont celles pour lesquelles les règles suivantes sont respectées par ordre décroissant :**

Règle 1. La règle de l'octet est au maximum respectée pour les atomes de la deuxième période (ex CO), et en particulier pour les atomes les plus électronégatifs.

Règle 2. Les charges négatives sont davantage attribuées aux atomes les plus électronégatifs.

Règle 3. La séparation des charges est minimale (la somme des valeurs absolues des charges est minimale), en particulier les atomes de la troisième période préfèrent une hypervalence à une séparation de charge entre eux et l'atome attaché.

Rmq : Un hydrogène est forcément terminal.

Un halogène est très souvent terminal.

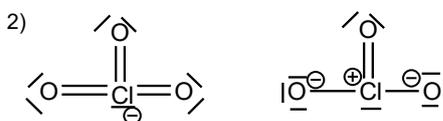
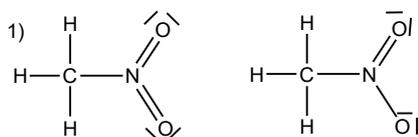
Si un hydrogène est acide (au sens de Bronsted), et qu'un oxygène est disponible, ce H est souvent lié à l'oxygène.

Il y a rarement des liaisons OO (sauf dans les peroxydes)

- 1) Trouver les erreurs dans les formules de Lewis des molécules suivantes et donner la plus probable (non représentée ci-dessous). En déduire leur géométrie à l'aide de la VSEPR., et leur moment dipolaire si la molécule est polaire.

1) CH₃-NO₂

2) ClO₃⁻



En déduire le type d'interaction entre 2 molécules de nitrométhane CH₃-NO₂.

- 2) Donner les structures de Lewis des molécules suivantes : SO_3 , SO_2 , SO_4^{2-} . En déduire leur géométrie à l'aide de la VSEPR., et leur moment dipolaire si la molécule est polaire.

Ex 2 : LEWIS ET CINETIQUE

PARTIE A : LE MANGANESE ET SES NOMBRES D'OXYDATION

Parmi les composés du manganèse les plus utilisés en solution aqueuse, on trouve l'ion permanganate MnO_4^- dans lequel le manganèse est sous sa forme la plus oxydée.

- 3) Donner le schéma de Lewis le plus représentatif de cet ion et sa géométrie selon la théorie VSEPR, en justifiant. En déduire le(s) ordre de grandeurs des angles MnOO . Déterminer la(es) nature(s) des liaisons MnO : caractère simple ou double ou intermédiaire (dans ce cas évaluer la proportion de simple et double).

Donnée : Mn possède 7 e- de valence.

PARTIE E : ETUDE CINETIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'EAU OXYGENEE

On s'intéresse à la décomposition de l'eau oxygénée à température ambiante, sans ajout de catalyseur, selon l'équation : $\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) = \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} (\text{l})$

On détermine expérimentalement les valeurs de la concentration en H_2O_2 au cours du temps :

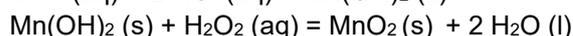
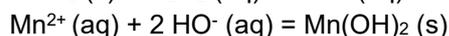
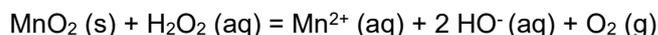
t (en h)	0	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ en mol.L⁻¹	1,000	0,794	0,629	0,396	0,156	0,062

- 4) Montrer que la réaction est d'ordre un par rapport à H_2O_2 .
5) En déduire la valeur de la constante de vitesse k et celle du temps de demi-réaction.

On s'intéresse désormais à la réaction de décomposition catalysée d'une part par le dioxyde de manganèse, d'autre part par les ions ferreux Fe^{2+} .

Catalyse par MnO_2

L'un des mécanismes simplifiés proposés dans la littérature scientifique est :



L'énergie d'activation E_{A1} de la réaction de décomposition à température ambiante $\theta = 20^\circ\text{C}$ sans catalyseur vaut $E_{A1} = 75 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

L'énergie d'activation E_{A2} de la réaction en présence du catalyseur MnO_2 à température ambiante vaut $E_{A2} = 58 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- 6) Rappeler qualitativement le rôle d'un catalyseur en vous appuyant sur le mécanisme proposé et les valeurs de E_A .
7) Déterminer le rapport de la constante de vitesse k_{cat} de la réaction catalysée par celle de la réaction non catalysée notée k. On supposera que le facteur pré-exponentiel est une constante indépendante de la présence d'un catalyseur.

Comme le suggère le mécanisme détaillé précédemment, le pH du milieu a une influence sur la vitesse de la réaction de décomposition de H_2O_2 catalysée par MnO_2 : différentes études ont montré que cette réaction catalysée est favorisée par une augmentation du pH.

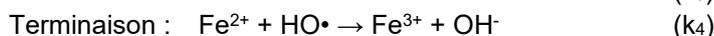
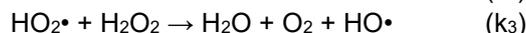
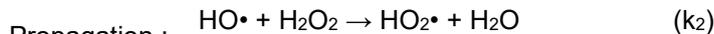
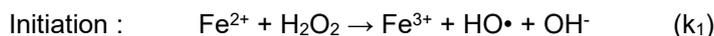
Des mesures effectuées permettent de donner à $\text{pH} = 6,5$ les valeurs de la constante de vitesse k_{cat} à différentes températures.

k_{cat} (min⁻¹)	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
θ (°C)	15	30

- 8) Déterminer la valeur de l'énergie d'activation E_{A3} à ce pH, en supposant que le facteur pré-exponentiel est indépendant du pH. En déduire si cette étude a été menée à un pH supérieur ou inférieur à celui choisi pour obtenir la valeur E_{A2} .

Catalyse par Fe²⁺

On a proposé le mécanisme suivant :



Par ailleurs, en solution aqueuse, on a l'équilibre d'autoprotolyse de l'eau : $2 \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $K = K_e$

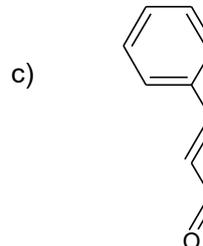
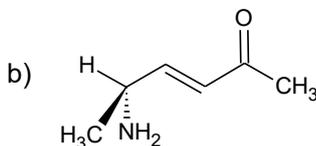
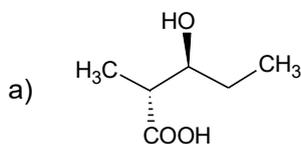
- 9) Ce mécanisme est qualifié de mécanisme en chaîne, le bilan de ce mécanisme est alors le bilan des étapes de propagation. Donner le bilan de cette réaction.
- 10) Exprimer la vitesse de décomposition de H_2O_2 en fonction des constantes de vitesse k_i des différentes étapes élémentaires (les radicaux $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{OH}\cdot$ sont très réactifs et en concentration telle qu'on peut leur appliquer l'approximation des états quasi stationnaires). La réaction admet-elle un ordre ?
- 11) Dans le cas particulier où la concentration en Fe^{2+} demeure faible, cette réaction admet-elle un ordre ? Donner l'expression de E_a à partir des énergies d'activation des étapes élémentaires E_{a_i} .

EXERCICE 3 : ORGA**I/ Echauffement**

12) Nommer les 3 composés suivants :

Afin de bien justifier votre réponse :

- Reproduire la molécule sur votre copie et numéroté la chaîne carbonée en nomenclature officielle (IUPAC) : la plus longue avec l'indice le plus petit sur le groupe fonctionnel principal.
- Pour les centres d'asymétrie : faire l'arbre de classement CIP :
- Pour les C* : Conclure en reproduisant le C* dans la configuration de l'énoncé (la projection de Newman n'est pas demandée)



Une fois que l'on sait dessiner la molécule de départ, il existe 5 mécanismes de base en PCSI qui sont :

- A_N ou A_{dN} : pas au programme de ce DM

- S_N1

- S_N2

- E1

- E2

Le critère pour choisir est : **la stabilité du carbocation intermédiaire** : donc dessiner le !!!
stable $\Rightarrow S_N1$; **instable** \Rightarrow c'est une S_N2 ; bof : on regarde le solvant et le nucléophile

Le critère pour choisir est : **la force de la base** :
forte $\Rightarrow E2$; pas forte \Rightarrow on regarde la stabilité du carbocation

- E

- S_N

Contrôle cinétique : t court et **T basse-ambiante** : S_N
Contrôle thermodynamique : t long et **T haute** : E

13) Pour chacune des réactions suivantes, donner en **le justifiant** :

- Le type de mécanisme est S_N1 , S_N2 , E1 ou E2, selon les réactifs et les conditions opératoires (notées COP).
- Le(s) produit(s) majoritaire(s) (●●●●● soyez rigoureux sur la stéréochimie, sinon cet exercice ne servira à rien...)
- Le mécanisme pour les cas 1,2,3.

- L'activité optique éventuelle de la solution produit (en supposant la réaction totale)

	Substrat organique	COP
1	(2R,3S)-2-bromo-3-méthylpentane	Soude à chaud
2	(2R,3S)-2-bromo-3-méthylpentane	NH ₃ , à T ambiante
3	(2R)-2-bromopentane	Cyanure de potassium, à T ambiante
4	Acide (3R)3-chloro-4-méthylpentanoïque	Ethanolate de sodium à chaud
5	1-bromo-4-chlorobutane	1 équivalent d'iodure de sodium
6	Acide (3R)-3-chloro-4-méthylpentanoïque	Potasse à froid

EXERCICE 4 : CAPACITES NUMERIQUES

Dans le nouveau programme, il y a 7 capacités numériques en chimie de PCSI (les 2 dernières sont communes avec la physique). **Je vous propose de (re)voir les capacités n° 2, 6 et 7 avec l'activité ci-après.**

1. Transformation chimique d'un système

Capacité numérique : déterminer, à l'aide d'un langage de programmation, l'état final d'un système, siège d'une transformation, modélisée par une ou deux réactions à partir des conditions initiales et valeur(s) de la(es) constante(s) thermodynamique(s) d'équilibre.

2. Cinétique en réacteur fermé de composition uniforme

à l'aide d'un langage de programmation ou d'un logiciel dédié, et à partir de données expérimentales, tracer l'évolution temporelle d'une concentration, d'une vitesse volumique de formation ou de consommation, d'une vitesse de réaction et tester une loi de vitesse donnée.

3. Modélisation microscopique d'une transformation chimique 1

Établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement afin de visualiser l'évolution temporelle des concentrations et de leurs dérivées dans le cas d'un mécanisme à deux actes élémentaires successifs. Mettre en évidence l'étape cinétiquement déterminante ou l'approximation de l'état quasi-stationnaire d'un intermédiaire réactionnel.

4. Modélisation microscopique d'une transformation chimique 2

Établir un système d'équations différentielles et le résoudre numériquement, avec un langage de programmation, afin de visualiser l'évolution des concentrations au cours du temps pour mettre en évidence les situations de contrôle cinétique ou thermodynamique.

5. Réactions A/B et précipitation

Tracer, à l'aide d'un langage de programmation, le diagramme de distribution des espèces d'un ou plusieurs couple(s) acide-base, ou d'espèces impliquées dans une réaction de précipitation.

6. TP 1 : Incertitudes-types composées.

Simuler, à l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, un processus aléatoire de type Monte Carlo permettant de caractériser la variabilité de la valeur d'une grandeur composée.

7. TP : Régression linéaire

Utiliser un logiciel de régression linéaire afin d'obtenir les valeurs des paramètres du modèle. Analyser les résultats obtenus à l'aide d'une procédure de validation : analyse graphique intégrant les barres d'incertitude ou analyse des écarts normalisés.

A l'aide d'un langage de programmation ou d'un tableur, simuler un processus aléatoire de variation des valeurs expérimentales de l'une des grandeurs – simulation Monte-Carlo – pour évaluer l'incertitude type sur les paramètres du modèle.

Au concours Centrale : cela fait 3 ans qu'à l'épreuve écrite il y a un programme python à compléter et qu'à l'épreuve orale appelé « chimie et informatique » il y a l'usage d'ordinateur avec python.

Au concours CCINP, il y a une épreuve de 4h de modélisation des systèmes physiques et chimiques.

Par ailleurs, la représentation des courbes avec les barres d'incertitude est obligatoire pour vos TIPE.

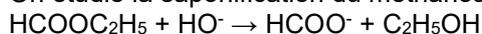
Il ne faut donc pas négliger cette partie informatique !!!

- Si vous êtes au point cela ne vous demandera que peu de travail pour ces révisions.
- Si vous n'êtes pas au point, alors il faudra passer du temps pendant ces vacances pour combler vos lacunes car vous n'aurez pas de temps pour cela pendant l'année.
Pour vous aider, l'énoncé vous suggère les fonctions à utiliser à l'aide du symbole \mathcal{F} , leur description est donné page 6.

Je vous propose de (re)voir les capacités n° 2, 6 et 7 avec l'activité suivante.

1. Réaction étudiée

On étudie la saponification du méthanoate d'éthyle par l'hydroxyde de sodium à 25°C.



A $t = 0$, on part d'une solution à $C_0 = 0,01 \text{ mol/L}$ en soude et en ester.

On suit la réaction par un dosage acido-basique: à différents instants t , on prélève $V_0 = 10 \text{ mL}$ du milieu réactionnel qu'on plonge dans l'eau froide puis on dose la soude restante par une solution d'acide chlorhydrique à $C_{\text{HCl}} = 0,005 \text{ mol/L}$. Les volumes équivalents obtenus sont les suivants:

Temps t (s)	0	120	180	240	300	360	420
V_{eq} (mL)	20.0	16.4	14.6	13.8	12.7	11.7	10.9

1. Ecrire l'équation-bilan associée à la réaction de dosage.

2. Pourquoi plonger l'échantillon dans l'eau froide? Quel est le nom de cette étape?

3. On cherche à tracer l'évolution temporelle de la concentration et à tester une loi cinétique d'ordre un pour chaque réactif sans incertitude dans un premier temps puis avec incertitude. Pour cela :

2. Validation de la loi cinétique sans incertitude

1^{er} programme

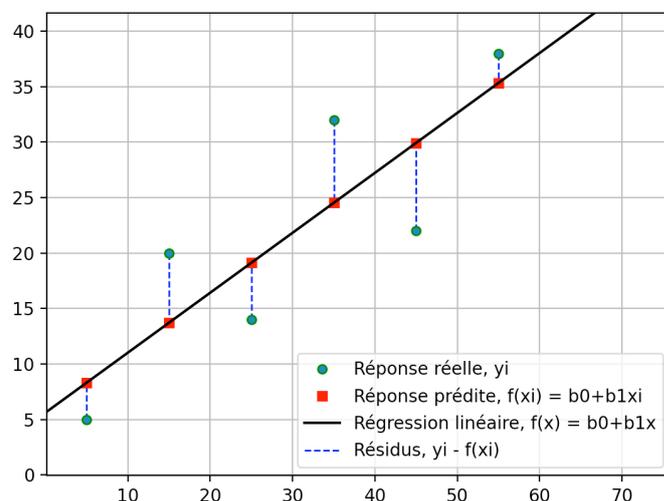
- Importer les bibliothèques numpy et matplotlib.
- Saisir les valeurs expérimentales sous forme de listes.
- Créer une nouvelle liste C contenant les valeurs calculées de la concentration HO^- .
- Tracer $C = f(t)$
- Valider la loi cinétique d'ordre en utilisant la méthode intégrale et en effectuant une régression linéaire adéquate. Donner la valeur de la constante de vitesse.

\mathcal{F} : utiliser `np.polyfit` et `plt.polyval`

- Tester le modèle en traçant les résidus.

Rmq : le *résidu* correspond à la différence entre la valeur observée et la valeur prédite par la régression linéaire

<https://cours-maths-python.com/formulation-performances-regression-lineaire-simple-multiple/>



3. Évaluation des incertitudes par la méthode de Monte-Carlo2^{ème} programme

- Les 10 mL sont prélevés à l'aide d'une pipette jaugée de 10 mL. La présence de bulles de gaz lors des prélèvements en cours de transformation laisse penser que le volume est connu à $\pm 0,1$ mL (tolérance) (distribution rectangulaire).
- L'équivalence est repérée à un ou deux gouttes près. Le volume équivalent est raisonnablement compris dans un intervalle de $\pm 0,05$ mL autour de la valeur lue (tolérance) (distribution rectangulaire).
- La concentration de la solution titrante est réputée précise à 1 % près (distribution gaussienne).

Pour le volume équivalent, une valeur située à peu près au milieu de la gamme de valeurs mesurées a été retenue, ici 14.6 mL, pour faire les calculs d'incertitude.

La méthode de Monte-Carlo consiste à évaluer l'incertitude-type sur $y=1/C$ en déterminant l'écart-type d'un ensemble de valeurs de y calculées à partir de N jeux de variables C_{HCl} , V_0 et V_{eq} .

- générer N valeurs de V_{eq} , N valeurs de V_0 et N valeurs de C_{HCl} (prendre $N=10000$)
☞ utiliser : `np.random.uniform` et `np.random.normal`
 - calculer $y=1/C$ (vous pourrez nommer cette nouvelle liste `invCC`)
 - Visualiser la distribution des valeurs à l'aide d'un histogramme
- ☞ utiliser : `plt.hist`
 - Déterminer l'incertitude-type sur $y = 1/C$ par la méthode de Monte-Carlo en utilisant Python.
- ☞ utiliser : `np.std(x,ddof=1)`

4. Validation de la loi cinétique en tenant compte des incertitudes3^{ème} programme = mélange des 2 programmes précédents

Reprendre le 1^{er} programme en ajoutant :

- Le calcul de l'incertitude pour chaque V_{eq} par la méthode Monté-Carlo et la création de la liste correspondante.
 - L'ajouter les barres d'erreur pour **deux fois** l'incertitude-type sur la courbe $1/C$ et sur la courbe des résidus.
- ☞ utiliser : `plt.errorbar`
- Conclure.

☞ commandes python utiles

Fonctions	Actions réalisées
<code>np.random.normal(valeur centrale, écart-type,N)</code>	Génère aléatoirement N valeurs suivant une distribution normale
<code>x + a* np.random.uniform(-1, 1, N)</code>	Génère N valeurs prises aléatoirement entre $x-a$ et $x+a$
<code>np.mean(x)</code>	Calculer la valeur moyenne
<code>np.std(x,ddof=1)</code>	Calculer l'écart-type. Par défaut <code>ddof = 0</code> (écart-type σ_N), si on choisit <code>ddof = 1</code> on passe à l'écart-type expérimental σ_{N-1}
<code>plt.hist(x,bins= 'rice')</code>	Afficher l'historgramme des valeurs de x , <code>bins='rice'</code> permet d'optimiser l'intervalle entre les valeurs.
<code>plt.errorbar(t,res,xerr=xx,yerr=yy)</code>	x, y correspond aux coordonnées des points, <code>xerr</code> , <code>yerr</code> définissent la taille des barres d'erreur ici <code>xx</code> et <code>yy</code>
<code>p = np.polyfit(x,y,n)</code>	Modéliser le nuage de points par un polynôme de degré n . p est un array dont le développement est le suivant $P(x)=p[0]\times x^{deg}+p[1]\times x^{deg-1}...+p[deg]$ (pour une régression linéaire $n=1$, $p[0]$ correspond à la pente et $p[1]= oo$)
<code>np.polyval(p,x)</code>	Calculer les ordonnées de la droite de régression linéaire

Grille d'évaluation (à titre indicatif, pour voir les savoir faire à connaître) :

	Acquis	NON acquis
Ex 1		
Calcul de N_v		
Les 3 règles pour établir une structure de Lewis		
VSEPR		
Hybride de résonance		
Moment dipolaire		
Ex 2		
Nombre d'oxydation		
Hybride de résonance		
Cinétique formelle : équation diff et maths : expression de $C=f(t)$, de $t_{1/2}$...		
Cinétique formelle : <ul style="list-style-type: none"> • Savoir faire une régression linéaire avec sa calculatrice • rédiger correctement les questions avec régression linéaire <ul style="list-style-type: none"> ○ Donne l'équation entière ○ Fais attention aux unités éventuelles 		
Loi d'Arrhenius		
Mécanisme réactionnel : expression de v		
Approximation : AEQS, AECD...		
Expression de E_a en fonction des E_{a_i}		
Ex 3		
Nomenclature		
Configuration des C^* et arbre de classement CIP		
Compétitions : <ul style="list-style-type: none"> • S_N1/S_N2 • E1/E2 • S_N/E 		
Caractéristiques stéréochimiques des S_N		
Caractéristiques stéréochimiques des E		
Régiosélectivité des E (Règle de Zaytsev)		
Formalisme des flèches : les flèches partent des e- (ici les doublets) pour aller sur des atomes.		
Ex 4 : PYTHON		
Faire des calculs sur une liste : faire une boucle		
Faire une visualisation graphique correcte : titres sur les axes, titre global...		
Afficher le résultat correctement (énoncé de la variable, CS, unités)		
Faire une régression linéaire et comprendre la fonction polyfit		
Estimer une incertitude par la méthode Monté-Carlo		
Tracer des barres d'erreur		