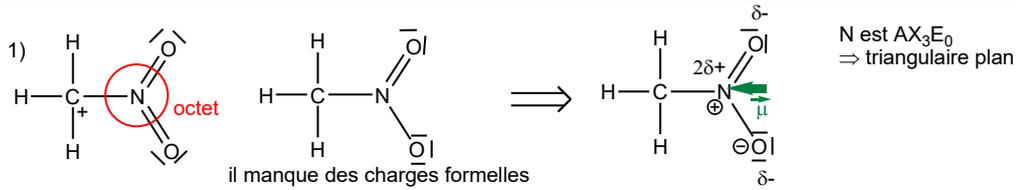


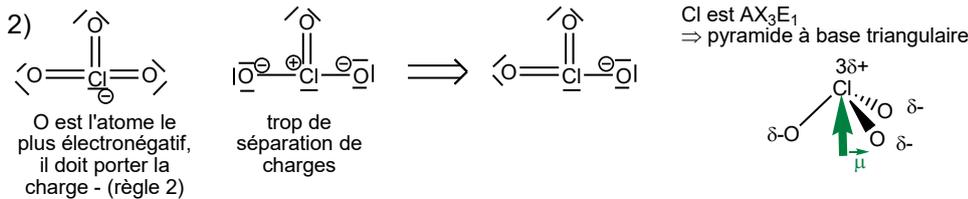
Ex 1

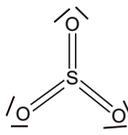
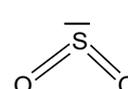
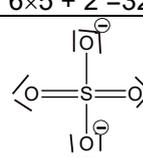
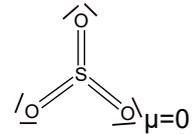
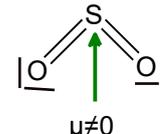
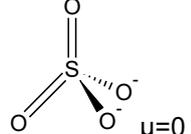


La molécule de nitrométhane possède des H mais NON portés par des atomes très électronégatifs (type N,O ou F) => **pas de liaison hydrogène**.

Toutes les molécules sont liées par des interactions de Van der Waals : qu'il faut identifier :

Comme le nitrométhane est polaire : les 3 interactions interviennent **Keesom** ( $\mu$  permanent /  $\mu$  permanent) + **Debye** ( $\mu$  permanent /  $\mu$  induit) + **London** ( $\mu$  induit /  $\mu$  induit).

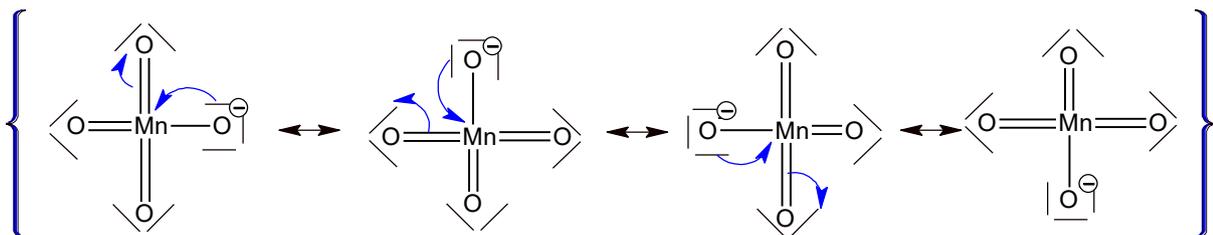


	SO <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
N <sub>v</sub>	6×4=24	6×3=18	6×5 + 2 = 32
Lewis			
VSEPR	AX <sub>3</sub> : triangulaire plan	AX <sub>2</sub> E <sub>1</sub> : coudée	AX <sub>4</sub> : tétraédrique
Structure 3D et $\mu$	 $\mu=0$	 $\mu \neq 0$	 $\mu=0$

Rmq : Si on dessine les formes mésomères de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, on voit qu'elles sont équivalentes : les 4 liaisons SO sont donc équivalentes avec un caractère 50% simple + 50% double.

Ex 2 : E3A PC 2017 adapté

3. MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> : 7 + (4×6) + 1 = 32 électrons de valence



Ces 4 formes mésomères sont équivalentes : l'hybride de résonance est donc une moyenne de ces 4 formes :

Chaque Mn est de type AX<sub>4</sub>E<sub>0</sub> selon la VSEPR : l'ion est **tétraédrique** (tétraèdre régulier) => Tous les angles sont égaux à **109.5°**.

Toutes les liaisons MnO sont équivalentes : elles sont intermédiaires entre simple et double : en moyenne :

- ¼ Simple
- ¾ Double

Les O portent en réalité une charge ¼ -.

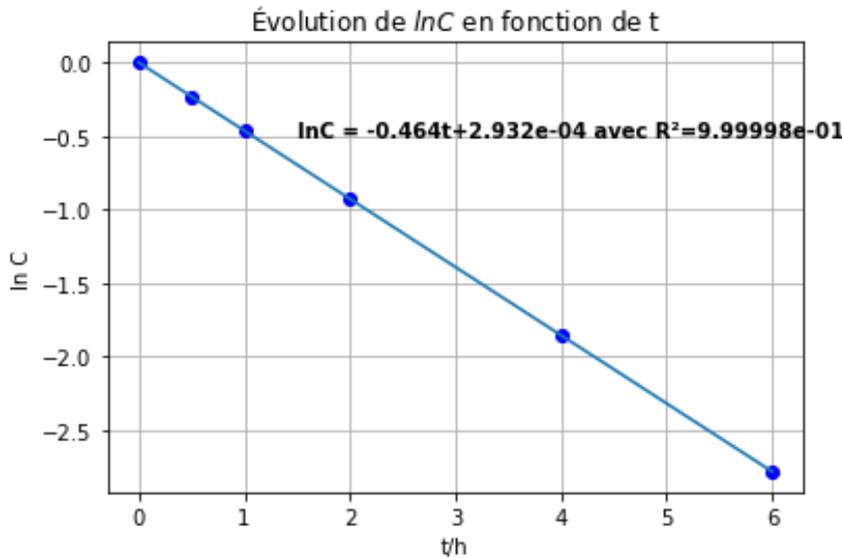
4. On applique la méthode intégrale : hypothèse : réaction d'ordre 1

$$v = -\frac{d[H_2O_2]}{dt} = k[H_2O_2] \Rightarrow \ln[H_2O_2] = -kt + \ln[H_2O_2]_0 \text{ ou encore } \ln C = \ln C_0 - kt$$

On trace  $\ln C = f(t)$  : on obtient visuellement une droite et  $r^2 = 0,999998$  par régression linéaire.

$$\ln C = -0.464 \times t + 2.93 \cdot 10^{-4}$$

=> l'ordre 1 est confirmé. Et  $k = 0,464 \text{ h}^{-1}$ . La réaction est d'ordre 1.

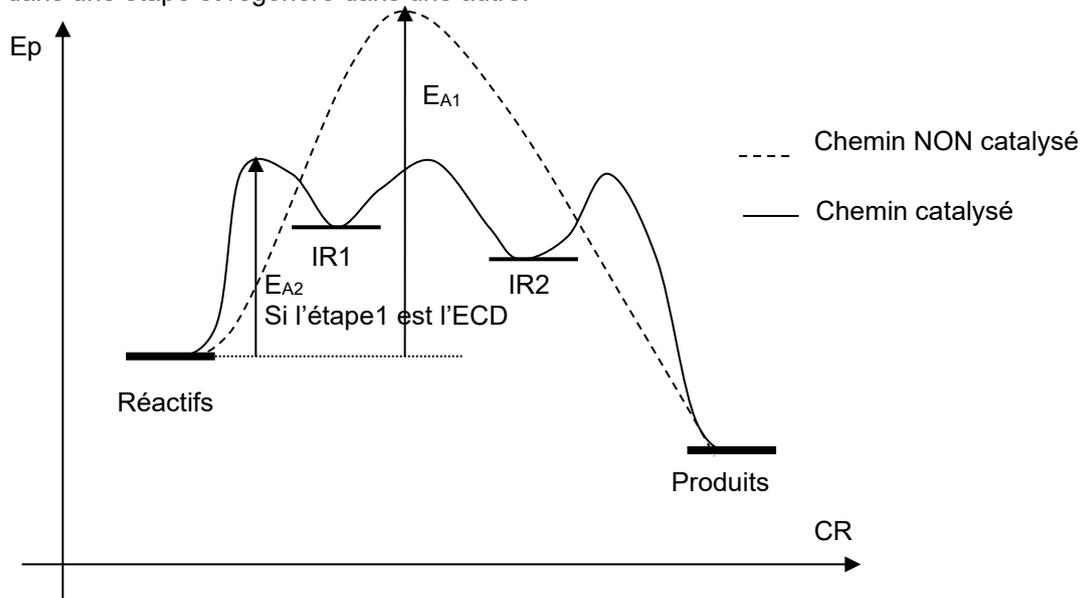


Rmq : l'utilisation de la méthode différentielle est à proscrire : trop chronophage et imprécise.

5.  $k = 0.464 \text{ h}^{-1}$

Temps de demi-réaction : à  $t_{1/2} \ln C(t_{1/2}) = \ln C_0/2 = \ln C_0 - kt_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \ln 2/k = 1.49 \text{ h}$

6. Le catalyseur accélère la réaction mais n'apparaît pas dans le bilan. Le catalyseur remplace une étape de forte énergie d'activation par plusieurs étapes de plus faible énergie d'activation. Il est consommé dans une étape et régénéré dans une autre.



7. D'après la loi d'Arrhenius :  $k = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{RT}\right) \Rightarrow \frac{k_{cat}}{k} = \exp\left(\frac{E_{A1}-E_{A2}}{RT}\right) = 1,1 \cdot 10^3$

8.  $\frac{k_{cat}(T_1)}{k_{cat}(T_2)} = \exp\left(-\frac{E_{A3}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)\right) \Rightarrow E_{A3} = \frac{RT_1 T_2}{T_1 - T_2} \ln \frac{k_{cat}(T_1)}{k_{cat}(T_2)} = 45 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

$E_{A3} < E_{A2}$  : la réaction est plus rapide à pH<sub>3</sub>, or d'après l'énoncé « cette réaction catalysée est favorisée par une augmentation du pH » donc **pH<sub>3</sub> > pH<sub>2</sub>**.



10.  $v = v_1 + v_2 + v_3$  car  $\text{H}_2\text{O}_2$  disparaît par les étapes 1, 2 et 3

AEQS à :

- $\text{HO}\cdot : 0 = v_1 + v_3 - v_2 - v_4$
- $\text{HO}_2\cdot : 0 = v_2 - v_3$

$\Rightarrow v_1 = v_4$  et  $v_2 = v_3$  et  $v = v_1 + 2v_2 = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + 2k_2[\text{HO}\cdot][\text{H}_2\text{O}_2]$

Or comme  $v_1 = v_4$  alors  $[\text{HO}\cdot] = k_1[\text{H}_2\text{O}_2]/k_4$

Et  $v = k_1[\text{Fe}^{2+}][\text{H}_2\text{O}_2] + 2k_2k_1/k_4 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2$

La réaction n'admet donc pas d'ordre.

11. Cependant si  $[\text{Fe}^{2+}]$  est faible alors  $v \approx 2k_2k_1/k_4 \times [\text{H}_2\text{O}_2]^2$

Cette réaction admet un ordre 2 p/r à  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

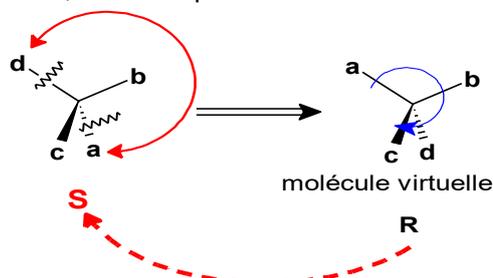
DM1 - correction

$$\text{Et } k = 2 \frac{k_1 k_2}{k_4} \text{ soit } A \times \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) = 2 \frac{A_1 \times \exp\left(-\frac{Ea_1}{RT}\right) A_2 \times \exp\left(-\frac{Ea_2}{RT}\right)}{A_4 \times \exp\left(-\frac{Ea_4}{RT}\right)} = \frac{2A_1 \times A_2}{A_4} \exp\left(-\frac{Ea_1 + Ea_2 - Ea_4}{RT}\right)$$

Par identification  $A = \frac{2A_1 \times A_2}{A_4}$  et  $Ea = Ea_1 + Ea_2 - Ea_4$

Ex 3 :			
12.			
	a	b	c
	<p>1 AC</p>	<p>ène amine one</p>	<p>ène al</p>
CIP			
R ou S	<p>R car le d est à l'avant</p>	<p>S</p>	<p>S</p> <p>Par facile à voir. Si vous ne voyez pas regarder l'astuce ci-dessous Alcène E</p>
NOM	<b>Acide (2R,3S)-3-hydroxy-2-méthylpentanoïque</b>	<b>(3E,5S) 5-amino-hex-3-èn-2-one</b>	<b>(E) 3-phényl-prop-2-èneal</b>

♣ Astuce : si le groupe d n'est pas en arrière : échanger virtuellement le d avec celui en arrière, déduire la configuration de la molécule virtuelle, l'inverser pour la molécule réelle.



En effet pour échanger la configuration d'un C\* il suffit de casser 2 liaison et d'inverser les substituants.

13. Les réactifs :

1. 2.	3.	4. 6.	5.

Choix des mécanismes : E ou S<sub>N</sub> : 1<sup>er</sup> critère : T

	A chaud : E	A Tamb : S <sub>N</sub>
Réaction	1. 4.	2. 3. 6. 5. car I <sup>-</sup> est une base indifférente

Parmi les E

	Bonne base : E2	Mauvaise base : à discuter
Base	HO <sup>-</sup> : 1. et EtO <sup>-</sup> : 4	

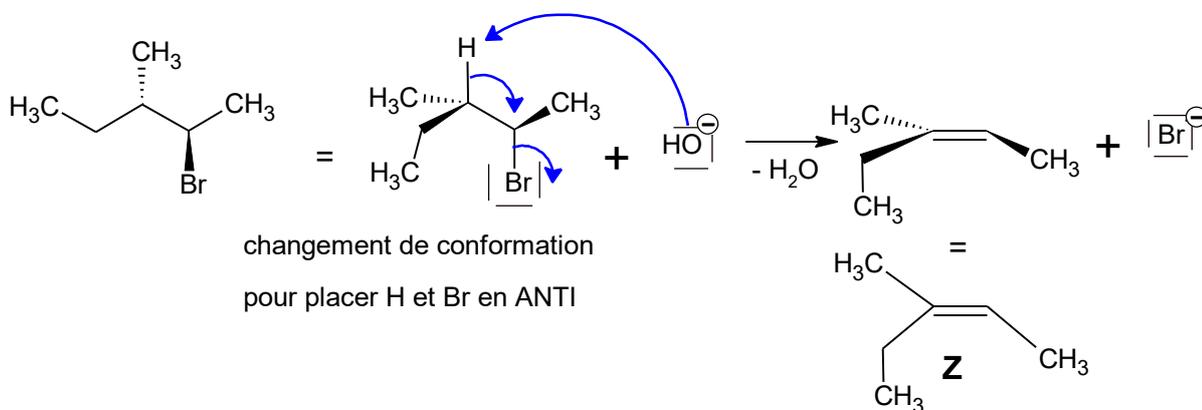
Rmq : la quasi-totalité des éliminations sur les RX passe par une E2 car on utilise toujours une bonne base qui accélère la réaction. Exception si aucun H du C<sub>β</sub> ne peut être en conformation décalée anti avec X.

Parmi les S<sub>N</sub> :

	2.	3.	5.	6
Carbo-cation				
Stabilité	BOF : 2 effets +I	BOF : 2 effets +I	Assez mauvaise (1 effet -I un peu éloigné)	Mauvaise : 1 grand effet -I Rmq : le COOH n'est pas conjugué
Type de S <sub>N</sub>	Il faut examiner d'autres facteurs NH <sub>3</sub> : mauvais NU car non chargé - ⇒ S <sub>N</sub> 1	Il faut examiner d'autres facteurs CN <sup>-</sup> : bon NU car chargé - et petit ⇒ S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2	S <sub>N</sub> 2

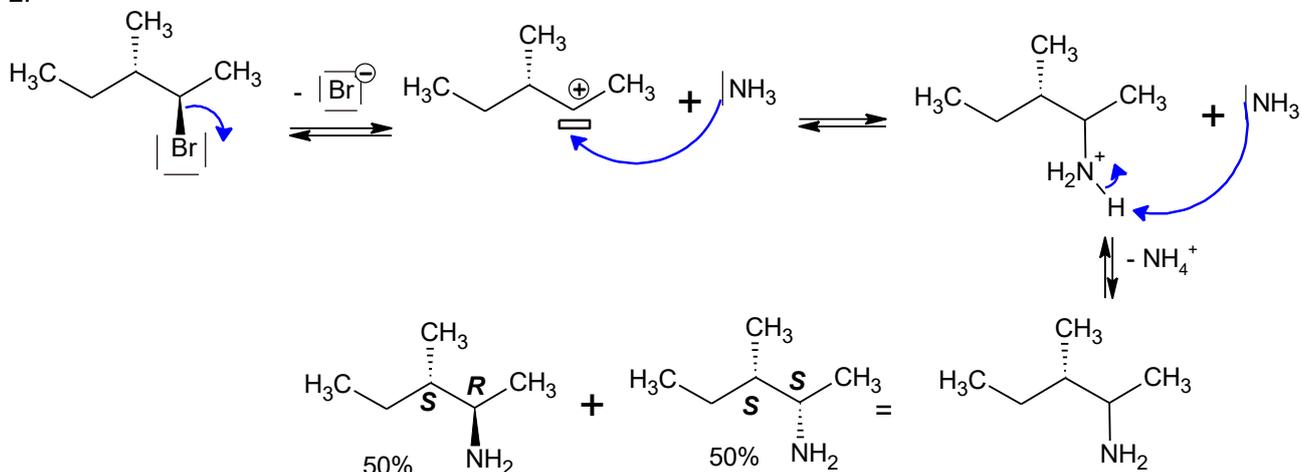
Mécanismes :

1.



Produit achiral : optiquement inactif

2.

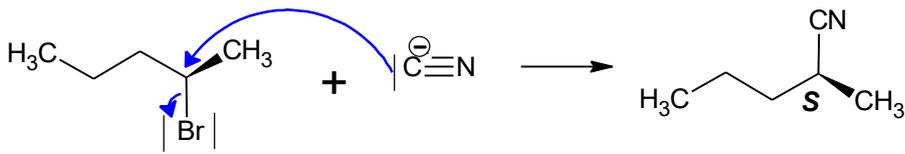


## DM1 - correction

On obtient un mélange équimolaire de 2 diastéréoisomères : le mélange est donc **optiquement actif**

☛☛☛ : Attention ce n'est pas un mélange racémique !!!

3.



On obtient un unique produit chiral : **le mélange est optiquement actif.**

Produits :

1.	2.	3.
optiquement <b>inactif</b>	Mélange de 2 diastéréoisomères (NON racémique) ⇒ optiquement <b>actif</b>	optiquement <b>actif</b>
4.	5.	6.
optiquement <b>inactif</b> ☛☛☛régiosélectivité <b>Zaitsev : L'alcène le plus stable est le conjugué (et non le plus substitué)</b>	optiquement <b>inactif</b> ☛☛☛ <b>Br<sup>-</sup> est meilleur nucléofuge</b> que Cl <sup>-</sup> car Br est plus polarisable	Optiquement <b>actif</b> ☛☛☛il y a en 1 <sup>ier</sup> une réaction A/B entre l'AC et HO <sup>-</sup>

### Ex 4 :

- $\text{HO}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$
- On plonge l'échantillon dans l'eau froide pour **ralentir la cinétique en diminuant la vitesse de réaction**. Cette opération s'appelle **la trempe**.

Les programmes sont disponibles dans le dossier DM1 de cahier de prépa.

Voici résultats obtenus :

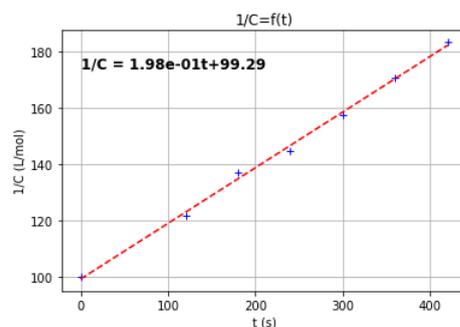
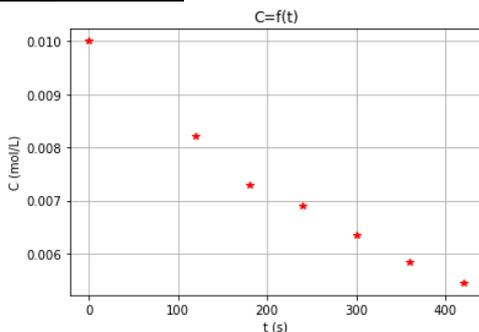
Les réactifs sont introduits en proportion stœchiométriques et le resteront tout au long de la réaction :

$$V = k[\text{HCOOC}_2\text{H}_5][\text{HO}^-] = k[\text{HO}^-]^2 = -\frac{d[\text{HO}^-]}{dt}$$

En intégrant, on trouve  $\frac{1}{[\text{HO}^-]} = \frac{1}{[\text{HO}^-]_0} + kt$ , soit  $\frac{1}{C} = \frac{1}{C_0} + kt$

Il faut tracer **1/C = f(t)**

#### Programme 1 :

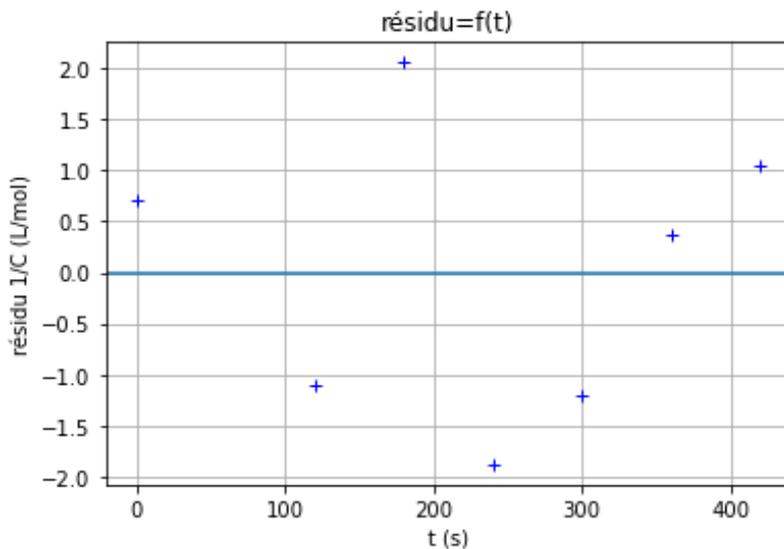


```
In [16]: runfile('D:/spé-2324/DS-DM-2224/DM1/DM1-prog-corr/DM1-prog3-corr.py',
wdir='D:/spé-2324/DS-DM-2224/DM1/DM1-prog-corr')
k=1.98e-01 s-1.L/mol
```



On rappelle que les **résidus** correspondent à la différence entre la valeur déduite de l'expérience et celle déduite de la modélisation :

```
38 res=[]
39 for i in range(len(invC)):
40     res.append(invC[i]-np.polyval(p,t[i]))
```



Lorsque la distribution des points de résidus est **équirépartie autour de l'axe des abscisses c'est bon signe !!!**

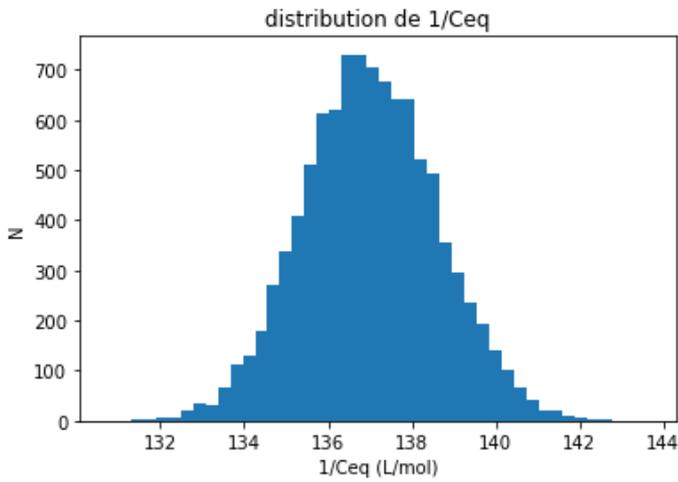
### Programme 2 :

Pour un calcul Monté-Carlo prendre une **grande valeur de N !!!** (10000 ou 100000)

```
19 N= 10000 # nombre de tirages aléatoires pour la méthode MC
20
21 # 3- génération d'une liste de N valeurs de Veq, CHCl et V0 par tirage aléatoire
22 VVeq_MC=VVeque + D_Veq*np.random.uniform(-1,1,N)
23 CHCl_MC=np.random.normal(CHCl,ecart_type_CHCl,N)
24 V0_MC=V0 + D_V0*np.random.uniform(-1,1,N)
25
26 #3- Calcul des N valeurs de 1/C, tracé de l'histogramme, puis la moyenne et l'incertitude
27 invCC_MC=[]
28 for i in range(len(VVeq_MC)):
29     invCC_MC.append(1/((CHCl_MC[i]*VVeq_MC[i])/V0_MC[i]))
```

On rappelle que :

- les demie-étendues (comme les tolérances) sont associées à une distribution rectangulaire (donc uniforme)
- les pourcentages d'erreurs sont associés à une distribution gaussienne (donc normale).



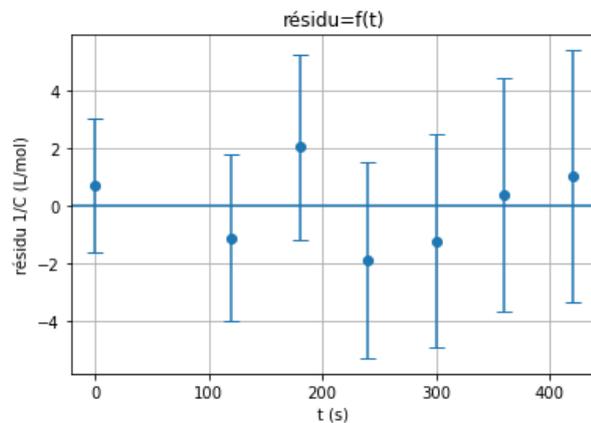
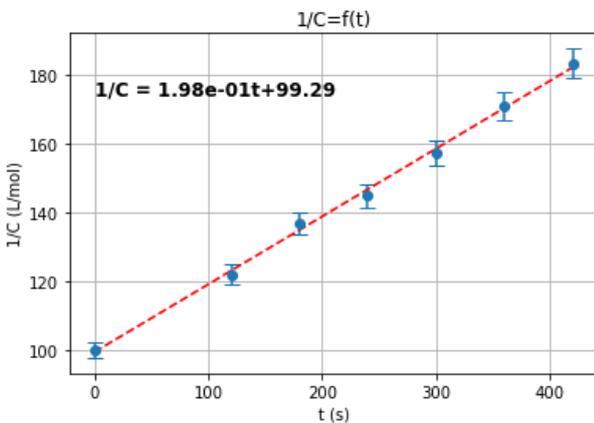
```
In [8]: runfile('D:/spé-2223/DS-DM-2223/DS-DM-2324/DM1/DM1-prog-corr/DM1-prog2-corr.py', wdir='D:/spé-2223/DS-DM-2223/DS-DM-2324/DM1/DM1-prog-corr')
la valeur moyenne de 1/Ceq à t=180s vaut 137.0 L/mol
l invcertitude type vaut u(1/Ceq)=1.6 L/mol
```

**Programme 3 :**

On calcule  $u_{invCCeq}$  pour chaque temps

u\_invCCeq - List (7 elements)

Index	Type	Size	
0	float64	1	1.1656956224344883
1	float64	1	1.4342065596886884
2	float64	1	1.6088215347468258
3	float64	1	1.7028614358440946
4	float64	1	1.8415242757116352
5	float64	1	2.0209875117062808
6	float64	1	2.15727891598131



Lorsque la barre d'erreur correspondant à  $2u$  comprend le point de modélisation, le modèle est alors compatible avec les valeurs expérimentales.