

DM 1 : REVISIONS STRUCTURE DE LA MATIERE ET CHIMIE ORGANIQUE**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, diastérisomérie, 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 Futurs-PC

EXERCICE 1 LEWIS ET VSEPR

On rappelle :

- Pour trouver la structure de Lewis **vous DEVEZ calculer** le nombre d'e⁻ de valence de la structure: $N_v = \sum_{i \text{ élément}} N_{v,i} - \text{charge globale}$. 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.

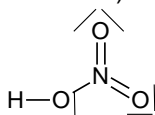
Si un hydrogène est acide (au sens de Bronsted), et qu'un oxygène est disponible, ce H est souvent lié à l'oxygène.

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

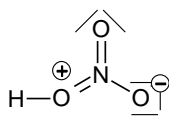
- 1) Trouver les erreurs dans les formules de Lewis des molécules suivantes et donner la plus probable (non représentée ci-dessous). En déduire leur géométrie à l'aide de la VSEPR.

1) HNO₃

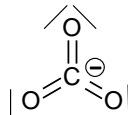
2) CO₃²⁻



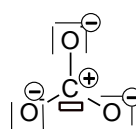
A



B



C



D

- 2) Donner les structures de Lewis des molécules suivantes : SO₃, SO₂, SO₄²⁻.
- 3) Conclure sur le caractère simple et double des différentes liaisons SO qui composent les molécules précédentes.
- 4) A l'aide de la réponse 2), en déduire leur géométrie à l'aide de la VSEPR., et leur moment dipolaire si la molécule est polaire.
- 5) On s'intéresse aux molécules suivantes : HCN, SiO₂. L'atome en gras est central.
Donner pour chaque molécule : la structure de Lewis, la géométrie et une évaluation des angles de chaque liaison et le moment dipolaire

EXERCICE 2 : LEWIS ET CINETIQUE

Le DMSO (ou diméthylsulfoxyde $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$) est un solvant organique. On étudie ici quelques unes de ses propriétés.

- 6) Donner la structure de Lewis du DMSO.
- 7) A l'aide de la méthode VSEPR, proposer une géométrie pour le DMSO. S'agit-il d'une molécule plane ? Discuter de la valeur des angles valenciels autour de l'atome de soufre.
- 8) Rappeler les propriétés de ce solvant : polaire ou apolaire ; protique ou aprotique. Justifier votre réponse. Citer un autre solvant ayant des propriétés analogues.
- 9) Le DMSO a une permittivité relative élevée ($\epsilon_r = 49$) ce qui entraîne une bonne dissociation des paires d'ions. Justifier cette aptitude du solvant.
- 10) Quels seront les ions les mieux solvatés par le DMSO : les anions ou les cations ?

A haute température (340 °C), le DMSO subit une réaction de décomposition thermique dont on écrit l'équation bilan sous la forme : **DMSO \rightleftharpoons produits de décomposition**

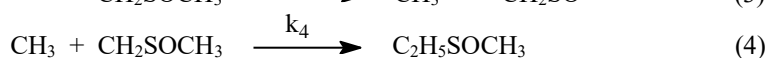
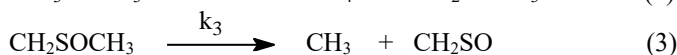
Cette réaction a été étudiée par la méthode des vitesses initiales : dans le tableau ci-dessous la vitesse initiale v_0 de la réaction est donnée pour différentes valeurs de la concentration initiale en DMSO.

On suppose que la loi de vitesse s'écrit sous la forme $v_0 = k \cdot [\text{DMSO}]_0^\alpha$: on cherche à déterminer l'ordre initial de la réaction α .

$10^3 \cdot [\text{DMSO}]_0$ (mol.L ⁻¹)	2,0	4,0	6,0	8,0	10
$10^6 \cdot v_0$ (mol.L ⁻¹ .s ⁻¹)	1,52	3,12	4,73	6,33	7,93

- 11) Rappeler par quelle méthode graphique on peut déterminer la vitesse initiale v_0 .
- 12) Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre de la réaction sans avoir d'hypothèse à formuler sur la valeur de α ?
- 13) A l'aide d'un graphe (sur papier millimétré) ou d'une régression linéaire, déterminer alors l'ordre initial de la réaction et la constante de vitesse k . Le tableau de valeurs est exigé.
- 14) Par quelle méthode graphique peut-on déterminer l'ordre de la réaction en faisant l'hypothèse que $\alpha=1$?

Pour décrire la réaction de décomposition thermique du DMSO $\text{CH}_3\text{SOCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2\text{SO}$, le schéma réactionnel suivant a été proposé :



- 15) Donner la structure de Lewis de chacune des espèces intervenant dans le mécanisme réactionnel ci-dessus (hormis le DMSO).
- 16) A l'aide de la méthode VSEPR, proposer une géométrie pour la molécule CH_2SO . Discuter de la valeur des angles valenciels autour de l'atome de soufre.
- 17) La vitesse de la réaction est définie comme la vitesse de formation du méthane. En appliquant l'approximation des états quasi-stationnaires aux intermédiaires réactionnels CH_3 et CH_2SOCH_3 , montrer que

$$[\text{CH}_2\text{SOCH}_3] = \frac{k_1[\text{CH}_3\text{SOCH}_3]}{2k_4[\text{CH}_3]}$$

- 18) En négligeant la vitesse de la réaction de rupture v_4 devant celle des étapes de propagation v_2 et v_3 , exprimer v .
- 19) La réaction admet-elle un ordre ? Si oui, préciser lequel. Ce résultat est-il en accord avec l'étude expérimentale ?

EXERCICE 3 : ORGA

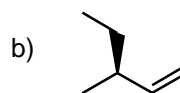
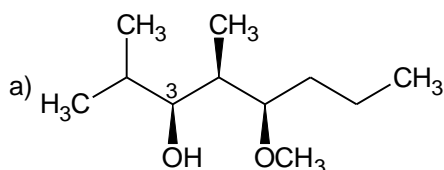
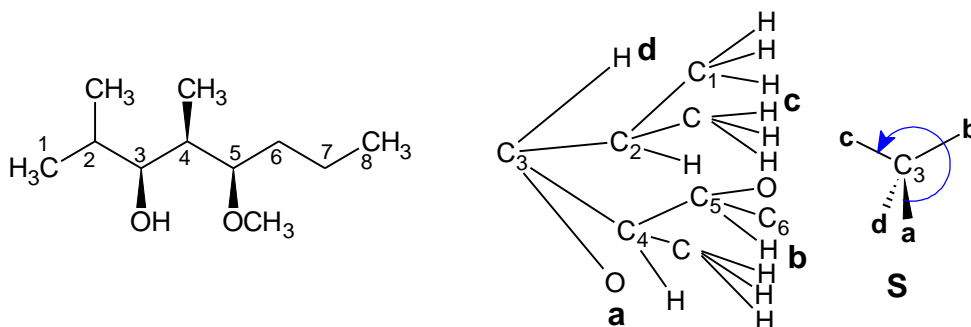
Pour pouvoir commencer un problème de chimie organique, il faut savoir dessiner les molécules nommées dans l'énoncé, avec notamment leur configuration. Alors, oui c'est assez rébarbatif, mais ce n'est pas difficile, alors faites le et proprement !!!

20) 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.
- Faire l'arbre de classement CIP :
- Conclure en reproduisant le C* dans la configuration de l'énoncé (la projection de Newman n'est pas demandée)

Par exemple :



(Rmq : la fonction alcool est prioritaire sur la fonction éther oxyde)



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
- 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

- E1
 - E2
- 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

21) 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 1,2,3,4.
- L'activité optique éventuelle de la solution produit (en supposant la réaction totale)

	Substrat organique	COP
1	(3R,4S)-3-bromo-4-méthylhexane	Ethanolate de sodium à chaud
2	(3R,4S)-3-bromo-4-méthylhexane	Cyanure de potassium, à T ambiante
3	(2R)-bromopentane	NH ₃ , à T ambiante
4	(3R)-3-bromobutan-2-one	Potasse à froid
5	1-bromo-4-chlorobutane	1 équivalent d'iodure de sodium
6	(2R)-2-chloro-1-phénylpropane	Soude à chaud
7	(2R)-2-chloro-1-phénylpropane	Soude à chaud
8	(1R)-1-chloro-1-méthoxyéthane	Cyanure de potassium à froid

EXERCICE 4 : CAPACITES NUMERIQUES

Au programme, il y a 7 capacités numériques en chimie de PCSI (les 2 dernières sont communes avec la physique).

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.

À 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.

Sachez que cela tombe à l'épreuve écrite de Centrale il y a eu un programme python à compléter et l'usage d'ordinateur avec python peut tomber à l'oral de Centrale, enfin à 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 ☞.

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

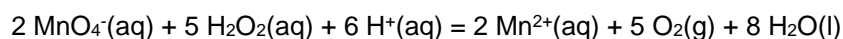
1. Réaction étudiée

L'eau oxygénée commerciale est une solution aqueuse de peroxyde d'hydrogène utilisé comme désinfectant pour des plaies, pour l'entretien des lentilles de contact ou comme agent de blanchiment.

On étudie la cinétique de la réaction de décomposition (dismutation) de l'eau oxygénée en présence d'un catalyseur, le chlorure de fer(III) à température ambiante : $\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \frac{1}{2} \text{O}_2(\text{g})$.

Une quantité infime de chlorure de fer(III) est additionnée à 100 mL d'une solution de peroxyde d'hydrogène de concentration $C_0 = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$. Le milieu est agité et un dégagement gazeux est observé.

On étudie la cinétique de cette réaction en suivant l'évolution de la concentration en peroxyde d'hydrogène en fonction du temps. Pour cela, un volume $V_0 = 10\text{mL}$ de la solution est prélevée à différentes dates et titrée par une solution de permanganate de potassium $C_{\text{per}} = 4,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence est repérée par la persistance de la coloration violette du permanganate. L'équation de la réaction de titrage est la suivante :



Les volumes équivalents mesurés à différentes dates sont donnés ci-dessous :

t(s)	50	100	150	200	250	300	350	400	450	500
$V_{\text{éq}}(\text{mL})$	13,6	12,1	11,1	10,1	8,9	8,2	7,5	6,6	6,0	5,4

On cherche à tracer l'évolution temporelle de la concentration et à tester une loi cinétique d'ordre un sans incertitude dans un premier temps puis avec incertitude.

2. Validation de la loi cinétique sans incertitude

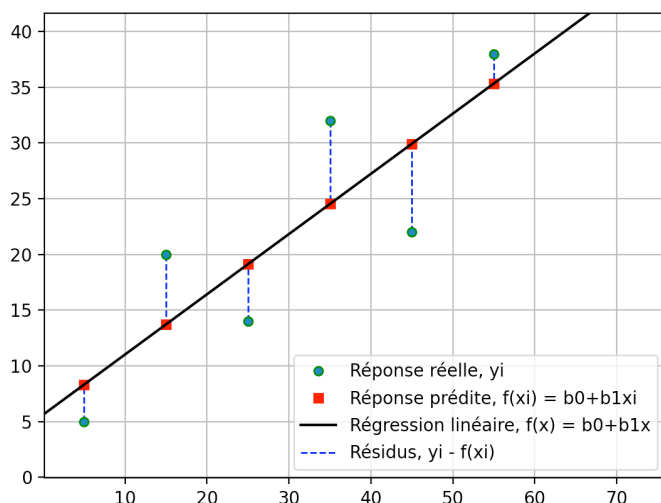
1^{er} programme

- Importer les bibliothèques numpy et matplotlib.
- Saisir les valeurs expérimentales sous forme de listes.
- Calculer les valeurs de la concentration C en H_2O_2 .
- Tracer $C=f(t)$
- Valider la loi cinétique d'ordre en effectuant une régression linéaire adéquate. Donner la valeur de la constante de vitesse.

☞ : utiliser `np.polyfit` et `plt.polyval`

- Tester le modèle en traçant les résidus.

☞ le résidu correspond à la différence entre la valeur observée et la valeur prédite par la régression



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

3. Évaluation des incertitudes par la méthode de Monte-Carlo

2^{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.
- 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.
- La concentration de la solution titrante est réputée précise à 1 % près.

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

☞ utiliser : `np.random.uniform` et `np.random.normal`

Pour le volume équivalent, une valeur située à peu près au milieu de la gamme de valeurs mesurées a été retenue, ici 8 mL.

- Déterminer l'incertitude-type sur $y = \ln C$ par la méthode de Monte-Carlo en utilisant Python, visualiser la distribution sur à un histogramme.

☞ utiliser : `np.std(x, ddof=1)`, `plt.hist(x, bins='rice')`

4. Validation de la loi cinétique en tenant compte des incertitudes

3^{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 $\ln C$ et sur la courbe des résidus.

☞ utiliser : `plt.errorbar`

- Conclure.

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 ddof = 0 (écart-type σ_N), si on choisit ddof = 1 on passe à l'écart-type expérimental σ_{N-1}
<code>plt.hist(x, bins='rice')</code>	Afficher l'histogramme des valeurs de x, bins='rice' 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, xerr, yerr définissent la taille des barres d'erreur ici xx et yy
<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 $P(x)=p[0]\times x^{deg}+p[1]\times x^{deg-1} \dots +p[deg]$ (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 connaitre) :

	Acquis	NON acquis
Ex 1		
Calcul de Nv		
Les 3 règles pour établir une structure de Lewis		
VSEPR et angle théorique		
Hybride de résonance : cas SO_4^{2-}		
Moment dipolaire		
Ex 2		
Interactions faibles		
Cinétique formelle : équa diff et maths : expression de v_0 , de $C=f(t)$...		
Cinétique formelle : <ul style="list-style-type: none"> • Savoir faire une régression linéaire <u>avec sa calculatrice</u> • rédiger correctement les questions avec régression linéaire <ul style="list-style-type: none"> - Donne l'équation entière - Fais attention aux unités éventuelles 		
Mécanisme réactionnel : expression de v		
Approximation : AEQS		
Ex 3		
Nomenclature		
Configuration des C^* et arbre de classement CIP		
Compétitions : <ul style="list-style-type: none"> • S_N1/S_N2 : stabilité des C^+ <ul style="list-style-type: none"> ○ cas classiques ○ effet +M, effet -M • E1/E2 : force de la base • S_N/E 		
S_N avec Nu neutre : étape de déprotonation		
Caractéristiques stéréochimiques des S_N		
Caractéristiques stéréochimiques de la E2 : les 2 groupes partants en anti		
Régiosélectivité des E		
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		
GENERAL		
Question bien numérotée		
Schéma et molécules bien dessinés		
Résultats mis en évidence (encadré, souligné, surligné...)		
Aspect Global		