

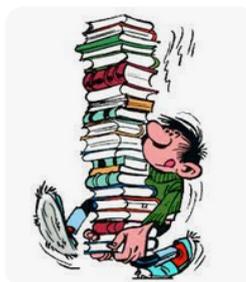
Bien préparer sa rentrée en PC – Révisions et devoirs de vacances en chimie

Vous venez de terminer votre première année de prépa et je vous en félicite. Les vacances vont vous permettre de :

- Vous déconnecter et vous changer les idées dans un premier temps afin de recharger les batteries. Vous l'avez bien mérité.



- Puis de préparer la rentrée de la meilleure des façons possibles, en réalisant notamment ce DM.



Ne faites pas un programme de travail trop important que vous ne pourrez pas tenir

Soyez organisé pour arriver en pleine forme en ayant réalisé votre planning de révision adapté à votre niveau.

Vous devez vous préparer à une année très dense avec un programme qui se termine début avril.

Concernant la chimie :

Il faut que vous arriviez avec les meilleures connaissances possibles sur le cours de sup. Le programme de spé se décompose en quatre parties :

- **Transformation de la matière** : application des principes de la thermodynamique aux transformations chimiques, bilan thermique, étude thermodynamique et cinétique de procédés industriels, changements d'état....
- **Électrochimie** : application des concepts développés dans la partie « Transformation de la matière » aux réactions d'oxydoréduction, étude des piles, principe d'un électrolyseur...
- **Structure de la matière** : étude des atomes et des molécules en utilisant des concepts de mécanique quantique, architecture du tableau périodique, introduction à la chimie des complexes de métaux de transition...

- **Chimie organique** : étude de nouvelles réactions afin de réaliser des aménagements fonctionnels ou d'allonger la chaîne carbonée du substrat. **Nous commencerons l'année de PC par cette partie du programme** (d'où la part importante de chimie organique dans ces révisions). La chimie organique représente 50% des questions au concours, c'est une discipline où tous les chapitres sont connectés et forment un tout cohérent. Il est donc important d'avoir des bases solides de 1^{ère} année pour construire les connaissances de 2^{ème} année.

To do list



1. Revoir les fiches de révisions (réalisées par ma collègue Mme Victor)

- 9 fiches de révision sur les points essentiels de chimie organique (O_1 à O_9)
- 5 fiches de révision sur la transformation de la matière (TM_1 à TM_5)



Ne pas les survoler, bien les lire, être capable de redonner les définitions

Nous ferons une petite interro sur les notions abordées dans ces fiches lors de notre deuxième séance de cours ensemble. Cela me permettra d'évaluer les points qui seront à retravailler davantage durant l'année -> des séances de soutien pourraient vous être proposées l'année prochaine.

2. **Faire le DM qui sera ramassé à la rentrée**

Ce DM comprend trois parties

a. **Remplir le tableau récapitulatif des réactions de PCSI**

Ce sont les réactions dont vous avez besoin pour pouvoir suivre les cours l'année prochaine. Vous ne pourrez pas les revoir à la dernière minute à la rentrée.

b. **Des exercices à réaliser**

Ces exercices vous permettent de réviser certaines notions utiles pour bien commencer l'année prochaine.

c. **Répondre aux problèmes qui vous sont posés**

Je vous ai posé trois problèmes un peu plus ouverts pour finir.

Apportez un soin particulier à la rédaction

- des résultats encadrés
- pas ou très peu de fautes d'orthographe
- mécanismes réactionnel tracés avec soin

! Rendez-vous en septembre !

Les devises Shadok



EN ESSAYANT CONTINUUELLEMENT
ON FINIT PAR RÉUSSIR. DONC:
PLUS ÇA RATE, PLUS ON A
DE CHANCES QUE ÇA MARCHE.

Devoir Maison

I. Compléter le tableau de réaction suivant

Compléter chaque case en respectant les consignes suivantes :

- choisir des exemples simples de molécules (pas de R)
- indiquer tous les doublets non liants
- mettre les charges partielles sur les sites réactifs en indiquant le rôle E (électrophile) et Nu (nucléophile) des sites
- dessiner les flèches mécanistiques en couleur
- en cas de réaction acide-base, indiquer les pK_a des couples

Nom de la réaction	Bilan	Mécanisme de la réaction	Conditions opératoires	Remarques
Substitution nucléophile d'ordre 2				
Substitution nucléophile d'ordre 1				
β -élimination d'ordre 2				

Nom de la réaction	Bilan	Mécanisme de la réaction	Conditions opératoires	Remarques
Activation nucléophile d'un alcool par formation d'un alcoolate				
Synthèse d'un éther-oxyde (synthèse de Williamson)				
Conversion d'un alcool en halogénoalcane				
Activation des alcools par formation d'esters sulfoniques				
Déshydratation d'un alcool				

β -élimination d'ordre 1				
Nom de la réaction	Bilan	Mécanisme de la réaction	Conditions opératoires	Remarques
Synthèse d'un organomagnésien à partir d'un halogénoalcane				
Action d'un organomagnésien sur un aldéhyde ou une cétone				
Action d'un organomagnésien sur le dioxyde de carbone				
Acétalisation d'un aldéhyde ou d'une cétone				

--	--	--	--	--

II. Exercices d'applications

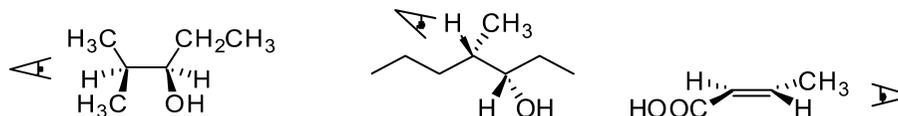
Chimie organique

Exercice 1 : Représentation des molécules

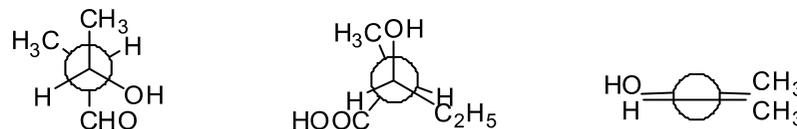
1. Pour chacune des formules brutes suivantes, déterminer le nombre total de doublets puis la formule de Lewis :

- H_2O_2
- SO_4^{2-} (Les oxygènes sont liés à l'atome de soufre)
- POCl_3

2. Donner la représentation en projection de Newman, suivant l'axe indiqué sur la figure, des molécules données en représentation de Cram (on respectera la conformation fournie).



3. Donner la représentation de Cram des molécules suivantes, dessinées en projection de Newman (on respectera la conformation).



4. Pour chacune de ces molécules : BF_3 , H_2S , NH_3 et ClF_3

- Prévoir la géométrie grâce à la méthode VSEPR
- Discuter l'existence d'un moment dipolaire. Préciser son orientation sur un schéma.

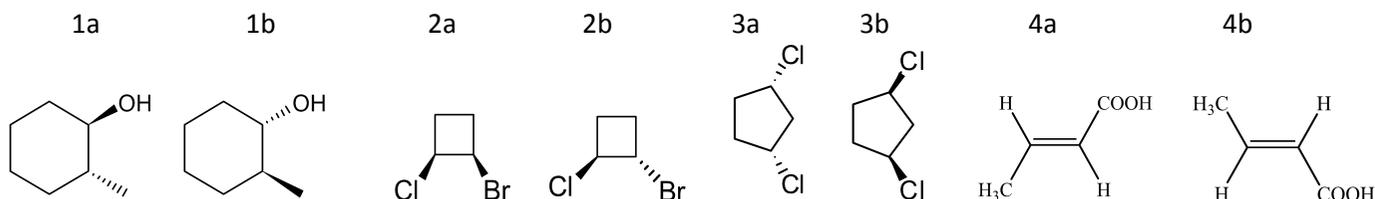
5. Différents enchaînements des atomes C, N et O

Dans l'ion cyanate NCO^- et l'ion fulminate CNO^- , l'enchaînement des atomes n'est pas le même.

1. Proposer un schéma de Lewis, le plus représentatif possible, pour chacune de ces deux espèces (la formule doit refléter l'enchaînement des atomes).
2. Alors que l'ion cyanate forme des composés ioniques stables avec de nombreux cations métalliques, l'ion fulminate forme des composés instables, dont certains sont explosifs. Proposer une explication.
3. L'ion CNO^- n'existe pas... Proposer une explication

Exercice 2 : Isomérisie

1. Pour chacun des 4 couples ci-dessous, déterminer la relation d'isomérisie. Y-a-t-il des composés méso ?



2. La leucine est un acide α -aminé, dont le nom en nomenclature systématique est : acide (S)-2-amino-4-méthylpentanoïque. Dans la littérature, on relève pour la leucine :

$$[\alpha]_D^{25} = -10,8^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{mL} \text{ et } M = 131 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

2.1. Dessiner la structure spatiale de la leucine en représentation de Cram.

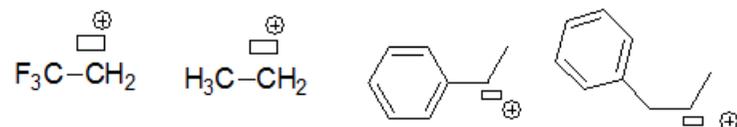
2.2. La leucine est-elle un composé dextrogyre ou lévogyre ? Justifier la réponse.

2.3. On dispose d'une solution de leucine de concentration inconnue (on supposera que la leucine est la seule espèce optiquement active dans cet échantillon). On mesure le pouvoir rotatoire de cette solution dans une cuve de longueur 20,0 cm à l'aide d'un polarimètre de Laurent. On obtient $\alpha = -2,1^\circ$. Quelle est la concentration (en mol/L) de la solution de leucine ?

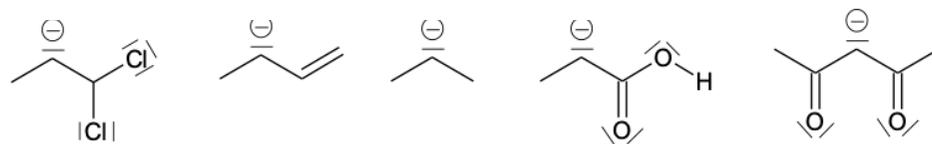
Exercice 3 : Stabilité des ions

Pour chacune des familles de molécules suivantes, classer les espèces de la famille par stabilité décroissante :

Famille 1



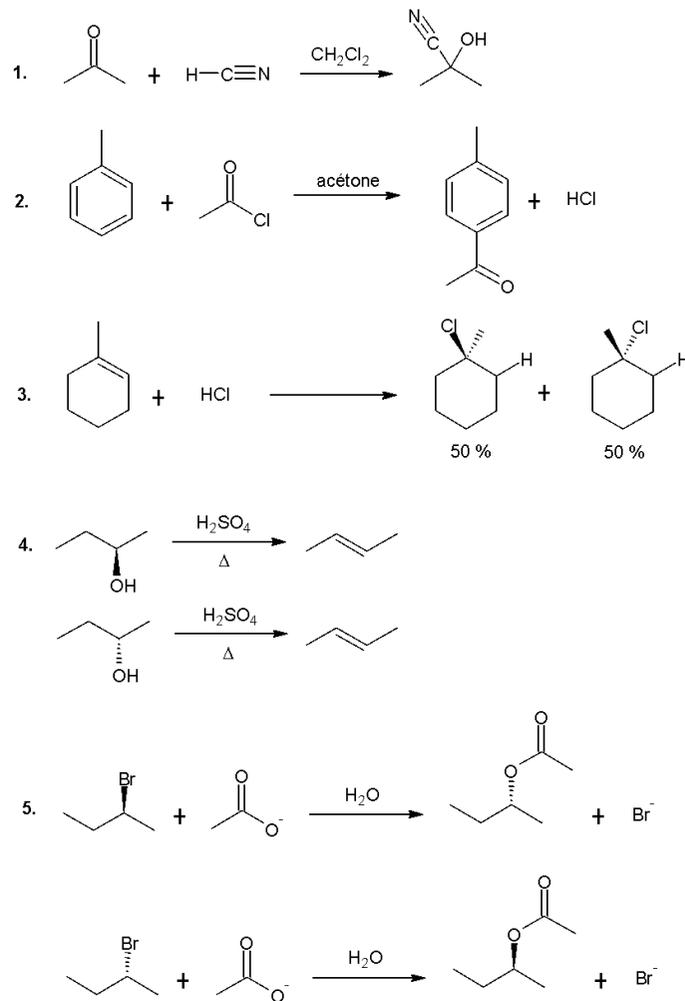
Famille 2



Exercice 4 : Sélectivité d'une réaction chimique

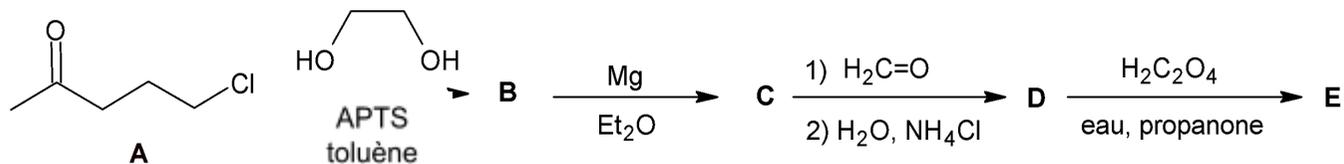
Dans les réactions suivantes, préciser la nature de la réaction (addition, substitution, élimination...).

Sachant que seuls les produits majoritaires de ces réactions sont indiqués, ces réactions sont-elles sélectives ? Si oui, préciser le type de sélectivité.



Exercice 5 : Synthèse organique

On réalise la suite de transformations suivante :



1. Écrire le bilan de la réaction **A** → **B**. Quel est le rôle de l'APTS et du toluène ?
2. Écrire le mécanisme de la réaction **A** → **B**.
3. Quel est le montage expérimental utilisé pour optimiser le rendement de la réaction **A** → **B** ? Expliquer le principe de ce montage.
4. Écrire la formule topologique du composé **C**. Détailler brièvement les conditions opératoires nécessaires à sa formation.
5. Écrire le mécanisme de la réaction **C** → **D**.
6. L'introduction de H₂C₂O₄ dans un mélange eau-propanone permet de réaliser une hydrolyse acide de **D**. En déduire la structure de **E**.
7. Expliquer l'intérêt de la réaction **A** → **B**.

Transformation de la matière

Aspect thermodynamique

Exercice 6 : Détermination de l'état d'équilibre pour un système chimique

On étudie la réaction de dissociation du trioxyde de soufre en phase gaz :



Soit l'équilibre en phase gazeuse à $T = 800 \text{ K}$ et $P = 1,0 \text{ bar}$ fixées. A l'instant initial, on ajoute au réacteur $n_0 = 1,0 \text{ mol}$ de gaz SO_3 pur. La constante d'équilibre à 800 K vaut $K^\circ = 8,3 \cdot 10^{-11}$.

Déterminer la composition exacte du système à l'état final, en effectuant une approximation raisonnable aux vues de la valeur de la constante d'équilibre.

Titrages

Exercice 7 : Titrage acido-basique d'un diacide

On étudie le dosage de $V_0 = 10,0 \text{ mL}$ de solution aqueuse de dioxyde de soufre $\text{SO}_2(\text{aq})$, de concentration notée c_{SO_2} , par une solution de soude NaOH de concentration $c_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

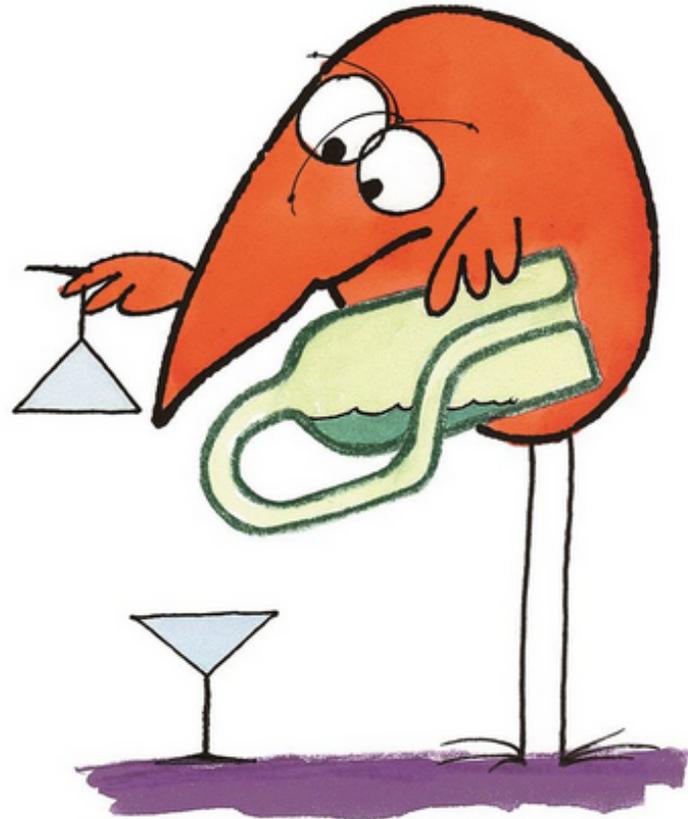
Le titrage est suivi par pH-métrie. La courbe de titrage présente deux sauts de pH, à $V_1 = 10,0 \text{ mL}$ et à $V_2 = 20,0 \text{ mL}$.

1. Écrire les équations des réactions ayant lieu au cours du titrage. Calculer les valeurs de leur constante d'équilibre.
2. Pourquoi observe-t-on deux sauts de pH au cours de ce titrage ?
3. Calculer la valeur de la concentration en dioxyde de soufre c_{SO_2} .

Données : $pK_{A1}(\text{SO}_2(\text{aq})/\text{HSO}_3^-(\text{aq})) = 1,8$; $pK_{A2}(\text{HSO}_3^-(\text{aq})/\text{SO}_3^{2-}(\text{aq})) = 7,2$

III. Problèmes de chimie

La devise Shadok du mois.



S'IL N'Y A PAS DE SOLUTION
C'EST QU'IL N'Y A PAS DE PROBLÈME.

Problème 1 : Sherlock Holmes

M. Bishop a été retrouvé mort dans l'ancienne carrière de pierre à chaux, à l'intérieur d'une petite pièce entièrement façonnée de cette pierre et fermée à clef de l'extérieur. Le corps ne contenait pas la moindre contusion ni blessure. La pièce ne possédait aucune fenêtre mais disposait néanmoins d'un étroit puits d'aération au plafond. Il régnait une forte odeur de vinaigre.

Quelle est la cause du décès ?

Données :

- La pierre à chaux désigne communément la matière chauffée dans le four pour obtenir de la chaux. Cette pierre est principalement constituée de calcaire CaCO_3
- Le vinaigre est une solution aqueuse (à 8% en masse) d'acide acétique (c'est à dire d'acide éthanóique $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)
- La masse molaire de l'air : $M_{\text{air}} = 29 \text{ g/mol}$

Indications :

- Écrire la réaction de l'acide acétique sur le calcaire.

Problème 2 : Erreur de flacon

En TP de chimie, Hansel et Gretel doivent réaliser le dosage d'une solution de soude dont la concentration est proche de $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$. Gretel en prélève 10 mL dans un bécher et Hansel remplit la burette avec la solution d'acide acétique (à priori proposée par le protocole). Ils notent le pH initial, puis versent 1 mL de burette. Lorsqu'ils veulent lire le pH, ils constatent que la valeur du pH ne se stabilise pas et diminue de 0,1 unité par minute. Après plusieurs minutes de stupéfaction, Hansel comprend qu'il s'est en fait trompé de flacon, il a pris le flacon contenant de l'acétate d'éthyle à la place de celui contenant de l'acide acétique. Au lieu de réaliser le dosage, ils sont en fait en train d'observer la cinétique de saponification d'un ester (acétate d'éthyle $\text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5$).

Est-il possible d'exploiter quantitativement cette manipulation ?

Données :

- Acide acétique = acide éthanoïque CH_3COOH , $M = 60 \text{ g.mol}^{-1}$
- Acétate d'éthyle = éthanoate d'éthyle, $\text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5$, $M = 88 \text{ g.mol}^{-1}$
- Soude : NaOH , $M = 40 \text{ g.mol}^{-1}$
- Réaction de saponification : $\text{CH}_3\text{COO-C}_2\text{H}_5 + \text{HO}^- = \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$

Indications:

- Montrer qu'il est possible d'appliquer la méthode de dégénérescence de l'ordre à l'ester
- Montrer que l'observation expérimentale de décroissance temporelle du pH conduit à la loi cinétique

Avant de répondre à cette question,

- Rappeler les définitions des expressions suivantes : vitesse globale, constante de vitesse, ordre global et ordre partiel.
- Rappeler le principe de la méthode de dégénérescence de l'ordre

Problème 3 : Formation de grottes

En géomorphologie, une grotte est une cavité naturelle souterraine qui comporte au moins une partie horizontale accessible. Elle est qualifiée d'active si l'infiltration des eaux opère encore à la transformation de la cavité. Les grottes ne se forment pas au hasard. Elles apparaissent à des endroits où la roche est particulièrement friable de type calcaire (facilement attaquable et dissoute par des solutions acides).

Question : Évaluer la durée nécessaire à la formation d'une cavité de l'ordre d'un mètre de profondeur en France ?

Données :

- $\text{pKa} (\text{CO}_2/\text{HCO}_3^-) = 6.4$
- $\text{pKa} (\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10.3$
- Le CO_2 (g) se dissout dans l'eau selon $\text{CO}_2 (\text{g}) + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3(\text{aq})$ $K^\circ = 0.037$
- Dans l'atmosphère, la fraction molaire en $\text{CO}_2(\text{g})$ vaut 0.040 % (soit 400 ppm).
- Produit de solubilité du calcaire; $\text{pKs} = 8,3$
- Calcaire CaCO_3 : densité $d = 2.6$; masse molaire $100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
- La pluviométrie annuelle moyenne française est de l'ordre de $600 \text{ mm}/\text{m}^2$. On admet que $\frac{3}{4}$ des précipitations participent à l'écoulement des eaux.

Indices :

1. Définir la solubilité
2. Pourquoi parle-t-on de domaine d'existence et non de domaine de prédominance ?
3. Qu'appelle-t-on solution saturée ?

Indications :

- Calculer la solubilité du calcaire
- En déduire le volume de calcaire dissous par an, puis conclure

