

Exercices

l'intégrale

Nicolas Lescure
Bruno Mombelli

Chimie avec Maple

70 exercices et problèmes corrigés

I^{re} année PCSI

DUNOD

Nicolas Lescure
Bruno Mombelli

CHIMIE avec *Maple*

70 exercices et problèmes corrigés

EXERCICES

Ce recueil d'exercices de chimie couvre le programme de première année de la filière PCSI.

Chaque chapitre débute par un résumé de cours, suivi de nombreux exercices, qui s'articulent en trois catégories :

- les exercices d'application, qui permettent de dégager les notions essentielles du cours ;
- une rubrique « Qu'en pense-t-on au labo ? », dont le but est de mettre en relation le cours et les TP ; ces exercices sont conçus de manière à donner un sens concret au phénomène étudié ;
- des problèmes de concours enfin, pour vérifier les acquis et préparer à l'examen.

Certaines questions proposent une solution assistée par ordinateur grâce à *Maple*, dont les applications à la chimie sont d'un intérêt parfois méconnu. Ici, l'accent est mis sur le raisonnement et la méthode à mettre en œuvre.

Après chaque énoncé, les auteurs donnent des conseils destinés à guider l'étudiant dans sa résolution de l'exercice. La solution est alors proposée, claire et détaillée.

NICOLAS LESCURE

est professeur
au lycée national
militaire de La Flèche.

BRUNO MOMBELLI

est professeur
au lycée Sud Médoc
à Le Taillan.

MATHÉMATIQUES

PHYSIQUE

CHIMIE

SCIENCES DE L'INGÉNIEUR

INFORMATIQUE



9 782100 045440

ISBN 2 10 004544 X
Code 044544



Table des matières

Avant-propos	XI
CHAPITRE 1 • MODÈLE QUANTIQUE D'UN ATOME HYDROGÉNOÏDE	1
RAPPELS DE COURS	1
1. Le modèle de Bohr de l'atome d'hydrogène	1
1.1 Le rayonnement électromagnétique	1
1.2 Spectre de l'atome d'hydrogène	1
1.3 Interprétation de Bohr	2
2. Modèle quantique de l'atome d'hydrogène	2
2.1 Introduction	2
2.2 Fonction d'onde et probabilité de présence	2
2.3 Modèle quantique de l'atome d'hydrogène	2
2.4 Notation des fonctions d'onde	3
3. Analyse des orbitales atomiques	3
3.1 Étude de la partie radiale	3
3.2 Étude de la partie angulaire $Y(\theta, \varphi)$	4
3.3 Résumé des propriétés de symétrie de $Y(\theta, \varphi)$	4
4. Les ions hydrogénoïdes	4
EXERCICES	4
A. Applications directes du cours	4
A.1 Spectre de He^+ , énergie et longueur d'onde	4
A.2 Le modèle de Bohr	6
A.3 Calcul de la masse de l'électron	6
A.4 Densité radiale de probabilité de présence	6
A.5 Parties angulaires des OA s et p	7
A.6 Parties angulaires des OA d	7
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	8
B.1 Spectre de l'atome d'hydrogène	8
B.2 Problème isotopique	8
CORRECTION DES EXERCICES	9

CHAPITRE 2 • LES ATOMES POLYÉLECTRONIQUES ET LA CLASSIFICATION PÉRIODIQUE	21
RAPPELS DE COURS	21
1. Les atomes polyélectroniques : généralités	21
1.1 Les orbitales atomiques	21
1.2 La constante d'écran	21
1.3 Diagramme énergétique	22
1.4 Rayon d'une orbitale	23
1.5 Le spin	23
2. Configuration électronique des atomes	23
2.1 Principe d'exclusion de Pauli	23
2.2 Règle de Hund	23
2.3 Configuration électronique	24
2.4 Règles de remplissage des orbitales	24
3. Étude de la classification périodique de Mendeleïeff	24
3.1 Structure	24
3.2 Importance, pour un élément, de sa position dans le tableau périodique	24
3.3 Propriétés physiques des éléments, et évolution dans la classification	25
EXERCICES	26
A. Applications directes du cours	26
A.1 Éléments azote et phosphore	26
A.2 Énergies d'ionisation, règles de Slater et de Clémenti-Raimondi	26
A.3 Classification périodique	27
A.4 Tableau périodique et propriétés chimiques	27
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	28
C. Problèmes de concours	29
C.1 Concours commun Mines d'Albi, Alès, Douai, Nantes, 1997, partie 1/4	29
C.2 Agrégation de physique, épreuve B, 1997, partie 1/4	30
C.3 ESIM 1998	32
CORRECTION DES EXERCICES	32
CHAPITRE 3 • CINÉTIQUE CHIMIQUE	39
RAPPELS DE COURS	39
1. Vitesse de réaction	39
1.1 Avancement d'une réaction	39
1.2 Vitesse de réaction	39

2. Influence des concentrations, loi de Van't Hoff	40
2.1 Ordre d'une réaction	40
2.2 Loi de Van't Hoff	40
2.3 Dégénérescence de l'ordre	40
3. Influence de la température, loi d'Arrhénius	40
4. Lois de vitesse	41
4.1 Exemples de réactions simples	41
4.2 Réactions complexes	42
EXERCICES	43
A. Applications directes du cours	43
A.1 Saponification des esters	43
A.2 Étude de quelques lois cinétiques	44
A.3 Réactions opposées : estérification, hydrolyse	44
A.4 Loi d'Arrhénius (d'après École de l'Air 96)	45
A.5 Réactions successives	46
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	47
B.1 Décoloration de la phénolphthaléine en milieu très basique	47
B.2 Réaction en phase vapeur	48
C. Problèmes de concours	48
C.1 MT, 1997, partie 2/5	48
C.2 École de l'Air 98, parties 2, 3, 4/5	50
CORRECTION DES EXERCICES	51
CHAPITRE 4 • MÉCANISMES RÉACTIONNELS	63
RAPPELS DE COURS	63
1. Processus élémentaires	63
1.1 Définition	63
1.2 Molécularité	63
2. Notion de chemin réactionnel et de coordonnée de réaction (cr)	63
3. Mécanisme réactionnel	64
3.1 Intermédiaire réactionnel	64
3.2 Approximation de l'état quasi stationnaire (AEQS), ou principe de Bodenstein	64
4. Mécanisme par stades et mécanisme en chaîne	65
4.1 Mécanisme par stades (ou à séquence ouverte)	65
4.2 Mécanisme en chaîne (ou à séquence fermée)	65

EXERCICES

A. Applications directes du cours	66
A.1 Étape cinétiquement déterminante	66
A.2 Saponification d'un halogénure tertiaire, étude d'une SN_1	66
A.3 Formation de l'hydrazine	67
A.4 Mécanisme en chaîne	67
A.5 Catalyse	68
A.6 Réaction autocatalytique : hydrolyse des esters	69
A.7 Polymères	69
B. Étude cinétique par une méthode conductimétrique	71
I. Solvolysé du chlorure de tertio-butyle (2-chloro-2-méthylpropane)	71
II. Étude conductimétrique. Principe et exemples	72
III. Étude expérimentale de la cinétique de la réaction de solvolysé	73
C. Problème de concours	74
CCP, option MT, 1998	74

CORRECTION DES EXERCICES

75

CHAPITRE 5 • STRUCTURE ÉLECTRONIQUE DES MOLÉCULES

87

RAPPELS DE COURS

87

1. Théorie de Lewis	87
1.1 La liaison de covalence	87
1.2 La règle de l'octet	87
1.3 Divers modes d'établissement d'une liaison covalente, notion de charge formelle	87
1.4 Hypervalence	88
1.5 Règle des 18 électrons	89
2. Théorie de la mésomérie	89
2.1 Limites de la théorie de Lewis	89
2.2 Quelques principes	89
2.3 Conséquences de la mésomérie	90
3. La stéréochimie des molécules covalentes : méthode V.S.E.P.R	90
3.1 Règles de Gillespie : modèle V.S.E.P.R (<i>Valence Shell Electronic Pair Repulsion</i>)	90
3.2 Principes d'élaboration d'une structure	90

EXERCICES

92

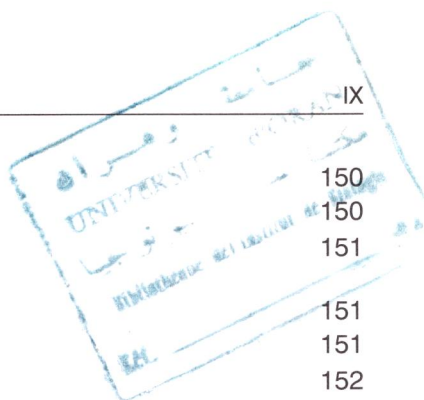
A. Applications directes du cours	92
A.1 Caractère ionique d'une liaison covalente	92
A.2 Quelques structures de Lewis et modèles V.S.E.P.R	92
A.3 Élément hydrogène	93
A.4 Perte d'inoxidabilité de l'alliage « Nichrome »	93
A.5 Structure de Lewis, mésomérie	94
A.6 L'azote	94

C. Problèmes de concours	95
C.1 Mines Albi, Alès, Douai, Nantes, 1998 (1/5)	95
C.2 Archimède option MP, 1998 (1/3)	95
CORRECTION DES EXERCICES	97
 CHAPITRE 6 • STÉRÉOCHIMIE	 107
RAPPELS DE COURS	107
1. Formule brute et isomérisation de constitution	107
1.1 Formules de constitution	107
1.2 Insaturation	108
1.3 Isomérisation de constitution	108
2. Stéréoisomérisation	108
2.1 Définition	108
2.2 Configurations d'une molécule	108
3. Isomérisation de conformation	111
3.1 Définition	111
3.2 Analyse conformationnelle	111
EXERCICES	112
A. Applications directes du cours	112
A.1 Détermination de la formule brute de l' α -irone	112
A.2 Stéréoisomérisation de cyclohexanes substitués	113
A.3 Énantiomérisation et chiralité	113
A.4 Configuration d'un acide aminé	114
A.5 Vitamine C	114
A.6 Dédoublage d'une amine chirale	114
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	115
B.1 Diastéréoisomérisation et propriétés physico-chimiques : isomérisation de l'acide maléique en acide fumarique	115
B.2 Analyse d'une huile essentielle	116
C. Problèmes de concours	118
C.1 Agro 1998	118
C.2 D'après Archimède BCPST, 1997	118
CORRECTION DES EXERCICES	119

CHAPITRE 7 • LES DÉRIVÉS HALOGÉNÉS	129
RAPPELS DE COURS	129
1. Propriétés générales	129
1.1 Structure et propriétés physiques de la liaison C—X	129
1.2 État physique	129
1.3 Réactivité	130
2. Réactions de substitution nucléophile SN	130
2.1 Bilan général	130
2.2 Deux types limites	130
2.3 Compétitions SN ₁ et SN ₂	131
3. Réaction d'élimination E	132
3.1 Bilan général	132
3.2 Deux types limites	132
3.3 Compétitions E ₁ et E ₂	133
4. Compétitions E et SN	133
EXERCICES	134
A. Applications directes du cours	134
A.1 Chloration radicalaire d'un alcane	134
A.2 Influence de la mésomérie sur la nature d'une substitution nucléophile	134
A.3 Cinétique d'une racémisation	135
A.4 Pouvoir nucléophile, pouvoir nucléofuge	135
A.5 Substitutions nucléophiles et tests expérimentaux	136
A.6 Substitutions nucléophiles et solvant	136
A.7 Influence de la température	136
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	137
B.1 Réaction de substitution nucléophile : synthèse du chlorure de tertibutyle	137
B.2 Réaction d'élimination	137
C. Problèmes de concours	138
Centrale, PC, 1997	138
CORRECTION DES EXERCICES	140
 CHAPITRE 8 • LES LIAISONS SIMPLES CARBONE-OXYGÈNE	 149
RAPPELS DE COURS	149
1. Propriétés physico-chimiques	149
1.1 Structure et propriétés physiques du groupement C — OH	149
1.2 Conséquences	149
1.3 Réactivité	150

Table des matières

2. Rupture de la liaison $RO - H$	
2.1 Équilibre d'estérification et d'hydrolyse	150
2.2 Synthèse d'éther de Williamson	150
3. Rupture de la liaison $R - OH$	151
3.1 Synthèse de dérivés halogénés	151
3.2 Déshydratation inter- et intramoléculaire en milieu acide	152
EXERCICES	153
A. Applications directes du cours	153
A.1 Synthèse d'alcool, réaction d'élimination	153
A.2 Première étape de la synthèse de la dopamine	153
A.3 L'acide citrique	154
A.4 Le linalol	155
B. Qu'en pense-t-on au labo ?	156
B.1 Test de Lucas : les différentes classes d'alcool	156
B.2 Cinétique d'inversion du saccharose	157
B.3 Déshydratation du 2-méthyl-cyclohexanol	158
C. Problèmes de concours	158
C.1 CCP, option MT, 1997	158
C.2 Centrale, option PSI, 1997	160
CORRECTION DES EXERCICES	162
ANNEXE A •	177
CHAPITRE 2 • MAPLE	179
1. Un exemple élémentaire	179
2. Les bibliothèques	180
3. Les nombres	180
3.1 Constantes mathématiques	180
3.2 Précision	181
3.3 Nombres complexes	181
4. Les séquence, liste et ensemble	182
4.1 Séquence	182
4.2 Liste []	183
4.3 Ensemble { }	183



5. Quelques opérations sur les fonctions	183
5.1 Introduction	183
5.2 Valeurs prises par une « fonction »	184
5.3 Dérivée, primitive et intégrale d'une fonction	184
5.4 Comparaison d'un résultat avec une expression connue	185
6. Les tracés	185
6.1 L'instruction plot	185
6.2 Tracés en deux dimensions	186
6.3 Tracés de données	187
6.4 Tracés en trois dimensions	187
6.5 Axes logarithmiques ou semi-logarithmiques	188
6.6 Options de tracés	188
7. Les équations, équations différentielles, systèmes d'équations	188
7.1 Résolution d'équations algébriques	188
7.2 Système d'équations	189
7.3 Équations différentielles	189
8. Les utilitaires de simplification	190
9. Remarque d'ordre général	190
Classification périodique des éléments	191
Index	193