



TRAVAUX DIRIGES DE CHIMIE
P.C.E.M. 1

Année universitaire 2009 - 2010

Données d'intérêt général
Exercices de chimie générale
Exercices de chimie organique

CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS

-----METEAUX DE TRANSITION-----																	
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.0079	2 He 4.0026	3 Li 6.941	4 Be 9.0122	5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.007	8 O 15.999	9 F 18.998	10 Ne 20.180	11 Na 22.990	12 Mg 24.305	13 Al 26.982	14 Si 28.086	15 P 30.974	16 S 32.066	17 Cl 35.453	18 Ar 39.948
19 K 39.098	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.88	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.847	27 Co 58.933	28 Ni 58.69	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc [98]	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.75	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 *La 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.85	75 Re 186.21	76 Os 190.2	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po (209)	85 At (210)	86 Rn (222)
87 Fr [223]	88 Ra 226.03	89 **Ac 227.03	104 Unq [261]	105 Unp [262]	106 Unh [263]	107 U 238.03	108 Np 237.05	109 Pu 244.1	110 Am [243]	111 Cm [247]	112 Bk [247]	113 Cf [251]	114 Es [252]	115 Fm [257]	116 Md [258]	117 No [259]	118 Lr [262]
-----LANTHANIDES-----																	
58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm [145]	62 Sm 150.36	63 Eu 151.97	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97				
-----ACTINIDES-----																	
89 Th 232.04	90 Pa 231.04	91 U 238.03	92 Np 237.05	93 Pu [244]	94 Am [243]	95 Cm [247]	96 Bk [247]	97 Cf [251]	98 Es [252]	99 Fm [257]	100 Md [258]	101 No [259]	102 Lr [262]				

* LANTHANIDES

** ACTINIDES

(masses atomiques basées sur C = 12)

Données d'intérêt général

Elément	Li	Be	B	C	N	O	F
Rayon atomique en Å	1,23	0,89	0,80	0,77	0,75	0,73	0,71
Energie d'ionisation (en eV)	5,4	9,3	8,3	11,3	14,5	13,6	17,4

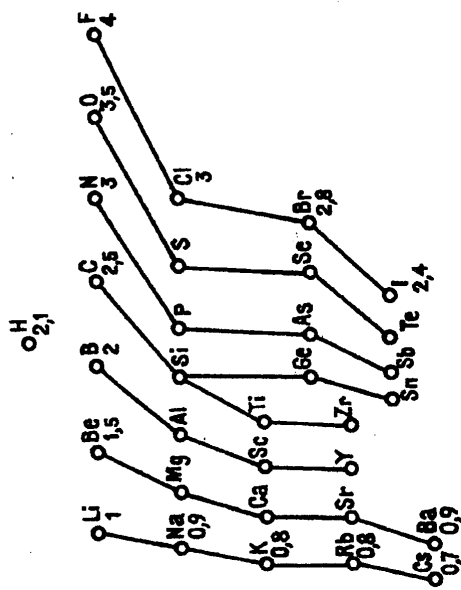
Rayons atomiques moyens et énergies d'ionisation des éléments d'une même période

Elément	Rayon atomique en Å	Rayon ionique en Å (Coord. 6)	Energie d'ionisation (en eV)
Li	1,23	0,76	5,39
Na	1,57	1,02	5,14
K	2,03	1,38	4,34
Rb	2,16	1,52	4,17
Cs	2,35	1,67	3,89

Rayons atomiques et ioniques moyens et énergies d'ionisation des éléments d'une même colonne

Elément	Energie (en eV) de première ionisation	Energie (en eV) de deuxième ionisation
H	13,60	-
He	24,48	54,41
Li	5,39	75,62
Be	9,32	18,21
B	8,30	25,12
C	11,27	24,38
N	14,55	29,61
O	13,62	35,08
F	17,42	34,98
Ne	21,56	40,96
Na	5,14	47,29
Mg	7,65	15,03
Al	5,99	18,82
Si	8,15	16,34
P	10,48	19,65
S	10,36	23,41
Cl	12,96	23,80
Ar	15,76	27,62
K	4,34	31,81
Ca	6,11	11,87

Energie d'ionisation (en eV) de quelques éléments
(1 eV = 96,5 kJ.mol⁻¹)



Echelle d'électronégativité

Atomistique

Liaisons chimiques

Exercice n°1 : Grandeurs et unités en chimie

Combien y a-t-il de moles d'atomes et de molécules dans un litre d'eau ? Dans un litre d'air à 25°C ? Combien y a-t-il de moles d'ions dans un dm³ de NaCl solide ?

Données : $RT = 2,5 \cdot 10^3$ SI à 25°C ; $\rho_{\text{NaCl}} : 2000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ environ ; $M_{\text{NaCl}} = 58,5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Exercice n°2 : Configuration électronique et isotopes

1. Préciser la signification de A et Z dans l'écriture ${}^A_Z\text{X}$ et indiquer la structure des atomes suivants : ${}^{12}_6\text{C}$, ${}^{14}_6\text{C}$, ${}^{16}_8\text{O}$, ${}^{17}_8\text{O}$, ${}^{18}_8\text{O}$, ${}^{40}_{20}\text{Ca}$, ${}^{67}_{31}\text{Ga}$
2. Quels sont les isotopes dans la liste ?
3. On considère les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} . Indiquer leur degré d'oxydation et leur structure électronique. Comparer ensuite celle-ci respectivement avec celles de ${}_{24}\text{Cr}$ et ${}_{23}\text{V}$.
4. Le silicium, de numéro atomique $Z=14$, existe sous 3 isotopes.

A	Masse atomique	Abondance naturelle
28	27,977	92,23
29	28,976	?
30	29,974	3,10

Sachant que la masse molaire du silicium naturel est de $28,085 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, compléter le tableau.

Exercice n°3 : Classification périodique

On considère les éléments de la colonne de l'azote : ${}_{7}\text{N}$, ${}_{15}\text{P}$, ${}_{33}\text{As}$ et ${}_{51}\text{Sb}$.

1. Ecrire la structure électronique des différents atomes dans leur état fondamental.
2. Attribuer à chaque élément, parmi les données suivantes, son énergie d'ionisation EI, son électronégativité EN (d'après Pauling), et son rayon covalent r.

Données :
 EI (eV) : 10,5 ; 8,6 ; 9,8 ; 14,5.
 EN : 2,0 ; 3,0 ; 1,9 ; 2,1.
 R (Angströms) : 0,75 ; 1,40 ; 1,06 ; 1,20.

Exercice n°4 : Moments dipolaires

On donne la variation du moment dipolaire dans les molécules suivantes (état gazeux) :

	CO	HF	LiF	KF
μ (Debye)	0,12	1,12	6,33	12,77
d (Å)	1,13	0,90	1,56	2,66

- 1) Calculer pour chacune de ces molécules le caractère ionique de la liaison (en %).
- 2) Quel type de liaison faut-il envisager dans LiF et KF solide ?

Données : Electronégativité ($\text{eV}^{1/2}$) : H : 2,2 ; C : 2,55 ; O : 3,44 ; F : 3,98 ; Li : 0,98 ; K : 0,82

1 Debye = $3,33 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

$e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C}$

Exercice n°5 : Schéma de Lewis et VSEPR

1. A partir de la structure électronique des atomes,

a) Donner pour chacune des molécules un schéma de Lewis : F_2O , NF_3 , BF_3 , BF_4^-

b) En appliquant les règles de la V.S.E.P.R., donner la géométrie de ces espèces et la valeur des angles FOF, FNF et FBF.

2. En utilisant la règle de l'octet, donner le schéma de Lewis des composés hydrogénés covalents XH_n formés avec les éléments de la deuxième période ($X = F, O, N, C$).

3. On se propose d'étudier la structure des molécules diatomiques homonucléaires X_2 formées avec les éléments de la deuxième période.

a) Indiquer la multiplicité des liaisons dans les molécules X_2 avec $X = F, O, N$.

b) Expliquer pourquoi le xénon ne forme pas de molécules dinucléaires.

4. L'action de l'oxygène sur le soufre conduit à deux oxydes SO_2 et SO_3 .

a) Ecrire le schéma de Lewis de ces deux molécules et préciser leur géométrie à l'aide des règles V.S.E.P.R.

Dans l'eau, ces deux molécules donnent naissance respectivement à l'acide sulfureux (H_2SO_3) et à l'acide sulfurique (H_2SO_4). En milieu basique, on obtient les ions correspondants SO_3^{2-} et SO_4^{2-}

b) Indiquer la structure géométrique de ces ions à l'aide du modèle V.S.E.P.R. Donner la valeur approximative ou exacte des angles.

Expérimentalement, on constate que dans SO_4^{2-} les longueurs des quatre liaisons sont identiques

c) Justifier ces observations.

d) Quel sera le moment dipolaire de SO_4^{2-} ?

Exercice n°6 : Diagramme d'orbitales moléculaires

On s'intéresse à la molécule de disoufre S_2 isolée (gaz). On donne $Z_S = 16$.

1. En appliquant la théorie des orbitales moléculaires (CLOA), établir un diagramme d'énergie des O.M. de S_2 obtenues par combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (CLOA). On donne : $E_{3s} = -23,9$ eV ; $E_{3p} = -11,9$ eV.

2. Cette molécule est-elle para- ou diamagnétique ? Pourquoi ?

3. Cela était-il prévisible en utilisant la représentation de Lewis ? Pourquoi ?

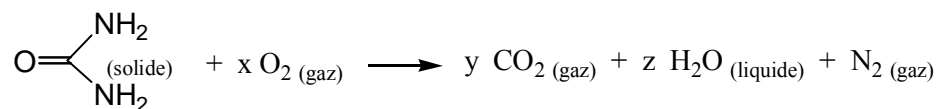
4. Pour la molécule S_2 et les ions moléculaires dérivés : S_2^+ , S_2^{2+} , S_2^- et S_2^{2-} , on trouve pour la longueur de la liaison S-S les valeurs suivantes (en Å) : 1,72 ; 1,79 ; 1,88 ; 2,00 et 2,20. Attribuer à chaque espèce sa longueur de liaison.

Thermochimie Equilibres chimiques

A – Premier principe

Exercice n°1 : Réaction de combustion

On considère la réaction de combustion de l'urée à 298 K :



1. Equilibrer la réaction en déterminant x, y et z.
2. L'enthalpie molaire de combustion de l'urée est $\Delta_{\text{comb}}H^\circ = -640 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Calculer à pression constante la variation d'énergie interne molaire ΔU° de cette réaction.
3. Un prélèvement sanguin de 1 mL renferme $3 \cdot 10^{-4}$ g d'urée. Quelle est la concentration sanguine de l'urée en $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$? Quel volume d'azote obtiendrait-on par combustion de l'urée contenue dans le prélèvement, à 298 K sous la pression atmosphérique ?

Données : $R = 8 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $1 \text{ atm} = 10^5 \text{ Pa}$

Exercice n°2 : Utilisation des capacités calorifiques molaires

L'enthalpie molaire de formation de $\text{HCl}_{(\text{g})}$ est de $-92 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 25°C .

Calculer $\Delta_f H^\circ_{\text{HCl}_{(\text{g})}}$ à 500K, connaissant les capacités calorifiques molaires C_p° , que l'on admettra constantes dans l'intervalle de température considéré.

Données : $C_p^0_{\text{Cl}_2} = 34 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p^0_{\text{H}_2} = 29 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$; $C_p^0_{\text{HCl}} = 30 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Exercice n°3 : Cycles de Hess

La glycolyse est la coupure enzymatique d'une molécule de glucose en deux molécules d'acide lactique selon la réaction :



1. Ecrire la réaction de combustion du glucose et de l'acide lactique, sachant que l'on obtient du dioxyde de carbone gazeux et de l'eau liquide.
2. Calculer les enthalpies molaires standard de formation du glucose (solide) et de l'acide lactique (liquide).
3. Calculer l'enthalpie molaire standard de cette réaction (on négligera les effets thermiques associés à la dissolution lors de la réaction de glycolyse).

Données : $\Delta_{\text{comb}}H^0(\text{glucose}_{(\text{s})}) = -2816 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_{\text{comb}}H^0(\text{ac.lactique}_{(\text{l})}) = -1364 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $\Delta_f H^0(\text{CO}_{2(\text{g})}) = -394 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}) = -286 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice n°4 : Chaleurs de réaction

Pour assister les athlètes pendant les épreuves sportives, des bandages contenant un produit sec et solide, tel que le nitrate d'ammonium (NH_4NO_3), et une poche d'eau sont utilisés. L'application du bandage provoque une rupture de la poche d'eau et une dissolution du produit. Suivant que l'enthalpie de dissolution de ce produit est positive ou négative, il y a abaissement ou élévation de la température.

Les quantités de NH_4NO_3 et d'eau étant respectivement de 200 g et 100 mL, calculer la chaleur libérée ou absorbée par la dissolution, suivant la réaction :



Données : solubilité de NH_4NO_3 : 190 g pour 100 mL ; $\Delta_f H^0(\text{NH}_4^+(\text{aq})) = -133 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;
 $\Delta_f H^0(\text{NO}_3^-(\text{aq})) = -206 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta_f H^0(\text{NH}_4\text{NO}_3(\text{s})) = -365 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

Exercice n°5 : Energie de résonance

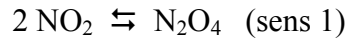
1. Calculer l'enthalpie de la réaction d'hydrogénation du butadiène sachant que les enthalpies de formation du 1,3-butadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) et du butane ($\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) sont respectivement de 114 et $-125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

2. Prévoir l'enthalpie d'hydrogénation du 1,3-butadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) sachant que les enthalpies d'hydrogénation du but-1-ène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$) et du 1,4-pentadiène ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$) sont respectivement de -127 et $-254 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Comparer cette valeur à la valeur trouvée en 1. A quoi peut-on attribuer la différence observée ?

B- Second principe. Equilibres chimiques.

Exercice n°1 :

A 298 K, dans les conditions standard, la réaction étudiée est un processus équilibré entre deux composés gazeux :



1. Calculer la variation d'entropie standard $\Delta_r S^0$ et la variation d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^0$ de cette réaction à 298 K.
2. Calculer sa constante d'équilibre K_1 à 298 K.
3. Quelle est l'influence d'une variation de température sur cet équilibre ? Quelle est l'influence d'une variation de pression ?
4. Calculer la variation d'enthalpie standard $\Delta_r H^0$ de cette réaction à 500 K.

Données : Entropies (S^0 en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$) : NO_2 : 240 ; N_2O_4 : 304
 Enthalpies standard de formation ($\Delta_f H^0$ en kJ.mol^{-1}) : NO_2 : 33,2 ; N_2O_4 : 9,2
 Capacités calorifiques (C_p en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$) : NO_2 : 37,2 ; N_2O_4 : 77,2
 Ces dernières valeurs ne dépendent pas de la température.

5. On considère maintenant la même réaction dans le sens 2 (toujours en phase gazeuse) :



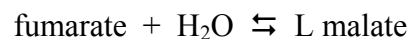
On place 18,4 g de N_2O_4 dans un récipient vide de 5,9 L à 27°C. La pression à l'équilibre vaut 1 bar.

Toujours avec la même masse de N_2O_4 mais à 110°C, la pression d'équilibre de 1 bar est obtenue pour un volume de 12,14 L.

Calculer le taux de dissociation de N_2O_4 à 27°C et à 110°C. En déduire K_2 pour ces deux températures.

Exercice n°2 :

La constante d'équilibre K de la réaction :

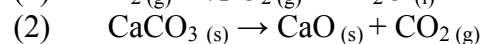
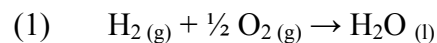


a été mesurée en fonction de la température. A partir des données suivantes, calculer $\Delta_r H^0$, $\Delta_r G^0$ et $\Delta_r S^0$ pour la réaction réalisée à 25°C.

T° C	14,3	20,2	25	30	34,6	40	44,4	49,6
K	4,78	4,46	3,98	3,55	3,27	3,09	2,75	2,43

Exercice n°3 :

1. Calculer l'entropie standard à 298 K des réactions :



Commenter le signe des valeurs trouvées.

2. Calculer l'entropie standard de la seconde réaction à 800 K.

3. Calculer l'entropie molaire de l'eau (gaz) à 200 °C connaissant l'entropie standard de l'eau liquide à 298 K ainsi que l'enthalpie de vaporisation de l'eau à 100 °C : $\Delta_r H^0 = 2,24 \text{ kJ.g}^{-1}$.

Données :

Corps pur	H ₂ (g)	O ₂ (g)	H ₂ O (l)	H ₂ O (g)	CaCO ₃ (s)	CaO (s)	CO ₂ (g)
S ⁰ _{298 K} J. K ⁻¹ .mol ⁻¹	130	205	70		93	40	214
Cp ⁰ J. K ⁻¹ .mol ⁻¹			75,3	33,5	82	42,7	36,8

Exercice n°4 :

La cystine solide peut être obtenue à partir de la cystéine solide selon la réaction :



Pour cette réaction, à 298 K, $\Delta_r S^0 = 77,3 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

1. Peut-on justifier le signe de cette variation d'entropie ?

2. Evaluer la variation d'enthalpie standard correspondant à la réaction (1) à 298 K. La réaction (1) est-elle endo ou exothermique ?

Rem. : Pour ce calcul, on considèrera que l'enthalpie de sublimation de la cystéine est égale à deux fois celle de la cystine.

3. Evaluer la variation d'enthalpie libre standard correspondant à la réaction (1) à 298 K.

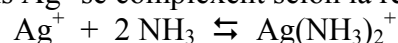
4. Pourquoi la réaction (1) ne peut-elle être effectuée dans les conditions standard ?

5. Si la réaction (1) est équilibrée, calculer la pression d'hydrogène atteinte lorsque la réaction est effectuée à 298 K.

Données : Energies de liaison (en kJ.mol⁻¹) : -213 pour la liaison S-S, -339 pour la liaison S-H et -435 pour la liaison H-H. R = 8,32 J.K⁻¹.mol⁻¹

Exercice n°5 :

Le produit de solubilité du chlorure d'argent est $K_s = 1,6.10^{-10}$ à 25°C. En solution ammoniacale, les ions Ag⁺ se complexent selon la réaction :



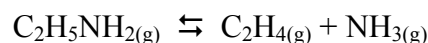
La constante de formation de ce complexe est $K_c = 6.10^6$.

Calculer la masse de chlorure d'argent que l'on peut dissoudre dans un litre d'ammoniaque de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

Donnée : M(AgCl) : 108 + 35,5 = 143,5 g.mol⁻¹.

Exercice n°6 :

On considère l'équilibre :



Un système S constitué par un mélange gazeux de C₂H₅NH₂, C₂H₄, et de NH₃ est à l'équilibre à la température T. En maintenant constante la température T, on fait subir à S les perturbations suivantes :

a) augmentation de la pression exercée sur S.

b) Le volume occupé par S étant maintenu constant, on ajoute i) - C₂H₄ et ii) un gaz inerte.

c) A pression constante, on ajoute à S iii) - C₂H₅NH₂ iv) NH₃ et v) Un gaz inerte.

Prévoir dans chaque cas s'il y a déplacement de l'équilibre, et, si oui, dans quel sens.

Cinétique

Exercice 1 :

On étudie la réaction d'hydrolyse d'un composé organochloré :



Dans une première expérience, on met RCl en solution dans de l'eau pure et on suit l'évolution de la concentration de RCl en fonction du temps. La température est maintenue constante et égale à 35°C. On obtient les résultats suivants (Tableau 1) :

t(min)	C(mol.L ⁻¹)	1/C (L.mol ⁻¹)	Ln C
0	0,100	10,00	2,30
2	0,087	11,49	2,44
4	0,076	13,16	2,58
6	0,066	15,15	2,72
8	0,058	17,24	2,85
10	0,050	20,00	3,00
12	0,044	22,73	3,12
14	0,038	26,32	3,27
15	0,036	27,78	3,32
20	0,025	40,00	3,69
30	0,013	76,92	4,34
45	0,004	250,00	5,52
60	0,002	500,00	6,21

1. Déterminer l'ordre de cette réaction par rapport à RCl et la valeur de la constante apparente de vitesse. Cette constante est-elle la valeur réelle de la constante de vitesse de la réaction ? Pourquoi ?
2. Quelle formule donne le temps de demi-réaction ? Combien vaut-il ici ?
3. Au bout de combien de temps la concentration de RCl sera-t-elle de 0,01 mol.L⁻¹ ?
4. Au cours d'une autre expérience la température est maintenue constante et égale à 25°C. On constate que la concentration de RCl est divisée par deux au bout de 22 minutes. Déterminer la constante de vitesse apparente à cette température et l'énergie d'activation de cette réaction.

Données : $R = 8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$; $\text{Ln}(0,1/0,67) = 34$, $\text{Ln}(0,0672/0,0315) = 0,75$; $1/298 - 1/308 = 10^{-4}$

Exercice 2 : Etude cinétique de la transformation de l'ion CN⁻ en cyanhydrine (adapté du concours PCEM1 Pitié-Salpêtrière 2009)

On se propose d'étudier en solution, à 25°C, la cinétique de la réaction (1) de formation d'une cyanhydrine, notée C, synthétisée par addition de l'acide cyanhydrique HCN sur l'éthanal CH₃CHO, noté E, dans un milieu tamponné à pH = 4,2 :



L'étude des mécanismes montre que la réaction (1), de constante de vitesse k , n'est pas élémentaire. C'est une « **réaction bilan** » résultant de deux réactions élémentaires. L'expression générale de la vitesse de cette réaction bilan (1) en fonction des ordres partiels α et β par rapport respectivement à HCN et E et en fonction de la constante de vitesse globale k s'écrit :

$$v = k[\text{HCN}]^\alpha [\text{E}]^\beta$$

Afin de déterminer l'ordre global de la réaction et l'ordre partiel par rapport à HCN et l'éthanal E, quatre expériences ont été réalisées à 25°C durant lesquelles les temps de demi-réaction $t_{1/2}$ ont été mesurés pour différentes concentrations initiales en HCN et éthanal E.

Expérience N°	1	2	3	4
$[\text{HCN}]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,1	0,05	0,1	0,1
$[\text{E}]_0$ (mol.L ⁻¹)	0,1	0,05	0,005	0,001
$t_{1/2}$ (secondes)	2000	4000	1400	1400

Tableau 1

- Déterminer l'ordre global, ($\alpha + \beta$), de la réaction (1) à partir des résultats expérimentaux regroupés dans le tableau 1. Justifier votre réponse.
- A partir des résultats expérimentaux du tableau 1 et en tenant compte de la question 1, déterminer les ordres partiels α et β par rapport à HCN et E. Justifier.
- Déterminer la valeur de la constante de vitesse k de la réaction (1). Préciser les unités.
- L'expérience montre que le mécanisme de la réaction bilan (1) se fait en deux étapes élémentaires :

Etape lente (a) : *addition nucléophile* : $\text{CN}^- + \text{E} = \text{F}$ (constante cinétique = k_1)

Etape rapide (b) : *protonation de F* : $\text{F} + \text{H}^+ = \text{C}$

- Donner l'expression de la vitesse de l'étape lente (a).
- Sachant que la vitesse v de la réaction globale (1) est fixée par l'étape la plus lente du mécanisme de réaction (ici étape a), montrer que cette vitesse v peut être exprimée en fonction de $[\text{E}]$, $[\text{HCN}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, k_1 et la constante d'acidité K_a du couple HCN/CN⁻.
- En déduire l'expression de la constante de vitesse k de la réaction globale (1).
- En tenant compte du mécanisme proposé ainsi que des questions précédentes, dites si les propositions suivantes, concernant la réaction de formation de la cyanhydrine (1), sont vraies ou fausses.
 - L'ajout de HCl ralentit la réaction (1)
 - L'ajout de cyanure de potassium KCN ralentit la réaction (1)
 - L'ajout d'une goutte de potasse KOH accélère la réaction (1)
 - La constante k de la réaction (1) dépend du pH

Exercice n°3

A 37°C, un antibiotique A est métabolisé avec une constante de vitesse k égale à $3 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. L'efficacité d'un traitement par cet antibiotique implique de maintenir une concentration toujours supérieure à 2 mg par kg de poids corporel.

Un patient dont le poids est de 70 kg absorbe à intervalles réguliers des comprimés renfermant 400 mg de cet antibiotique.

1. A quel type de loi cinétique le métabolisme de l'antibiotique obéit-il ?
2. On suppose que la distribution du médicament est instantanée et uniforme dans tout l'organisme.

Quel doit être l'intervalle maximum de temps entre deux prises de médicaments ?

Données : $\ln(400/140) = 1,05$

3. Que devient cet intervalle de temps pour un patient fébrile à 39°C (la constante de vitesse est alors égale à $4 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$) ?

4. Quelle est l'énergie d'activation de la réaction de dégradation métabolique de l'antibiotique ?

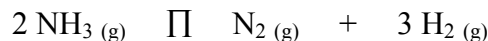
Données : $\ln(4/3) = 0,3$; $1/312 - 1/310 = 2 \cdot 10^{-5}$; $R = 8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

5. Calculer le temps de demi-vie métabolique de l'antibiotique à 37°C et à 39°C ?

Données : $\ln 2 = 0,7$

Exercice 4 :

La réaction ci-dessous, effectuée dans un vase en quartz à la température T , a pour constante de vitesse $k = 7 \cdot 10^{-3} \text{ sec}^{-1}$.



1. Déterminer l'ordre de la réaction.
2. Donner l'expression permettant de calculer la constante de vitesse.
3. Calculer le temps de demi-réaction.
4. Calculer la pression totale au temps de demi-réaction, sachant que la pression initiale était de 0,05 bar.

Données : $\ln 2 = 0,7$;

Equilibres acido-basiques

Exercice 1 : Définitions

1. Donner la définition d'un acide, d'une base et d'un ampholyte selon la théorie de Brönstedt. Quel équilibre s'établit entre un couple acide base et l'eau ?

2. Identifier les acides, les bases et les ampholytes qui sont formés quand on met les produits ci-dessous en solution dans l'eau pure. Préciser pour chacun d'eux la ou les espèces conjuguées.

KNO_3 ; H_2O ; NH_4Cl ; HCOONa ; NaOH ; K_2S ; NaH_2PO_4 ; CO_2 ; CH_3OK .

Exercice 2 : Calcul de pH

Calculer le pH des solutions aqueuses suivantes, de concentration $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$:

HClO_4 (acide fort)

KOH (base forte)

Mg(OH)_2 (dibase forte)

HCN

HCOONa

HSNa

Données : $\text{pK}_a(\text{HCOOH}) = 3,7$; $\text{pK}_a(\text{HCN}) = 9,3$; $\text{pK}_{a1}(\text{H}_2\text{S}) = 7,1$ et $\text{pK}_{a2}(\text{H}_2\text{S}) = 13$.

Exercice 3 : Coefficients de dissociation

1. Exprimer le coefficient de dissociation α d'une solution d'acide en fonction du K_a et de la concentration initiale C_0 de cet acide.

2. A l'aide de cette formule, calculer α , la concentration en H^+ et le pH des solutions d'acide iodoacétique ICH_2COOH de $\text{pK}_a = 3$ aux concentrations :

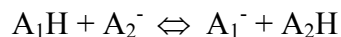
$$C = 1 \text{ mol.L}^{-1} ; C = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1} ; C = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1} \text{ et } C = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}.$$

3. Etablir la formule approchée permettant de calculer le coefficient de dissociation α et le pH d'une solution d'acide faible. Comparer les valeurs des α et des pH obtenues à l'aide de cette formule avec celles obtenues à la question précédente.

4. Calculer les valeurs des pH de solutions d'acide chlorhydrique aux mêmes concentrations. Quelles conclusions peut-on en tirer ?

Exercice 4 : Equilibres entre une base et un acide

1. Exprimer la constante K de l'équilibre suivant en solution aqueuse, en fonction des constantes d'acidité K_{a1} et K_{a2} des couples $\text{A}_1\text{H}/\text{A}_1^-$ et $\text{A}_2\text{H}/\text{A}_2^-$:



2. Lorsque l'acide 1 et la base 2 sont mélangés en quantités égales, quelle doit être la différence des pK_a pour

- que la réaction soit totale (99% de transformation)

- qu'il n'y ait pas de réaction notable (moins de 1% de transformation) ?

3. Que se passe-t-il pour les mélanges suivants :

$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH}$; $\text{HBO}_2 + \text{CH}_3\text{-COONa}$; $\text{HBO}_2 + \text{NH}_3$; $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Données : $\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}) = 4,8$, $\text{pK}_a(\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}) = 10$, $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+) = 9,2$, $\text{pK}_a(\text{HBO}_2) = 3,7$

Exercice 5 : Solution tampon

On souhaite préparer 300 mL d'une solution tampon de pH = 3,9.

1. Indiquer la méthode de préparation à partir d'une solution d'acide benzoïque C_6H_5COOH de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de $pK_a = 4,2$ et d'une solution de benzoate de sodium de même concentration.
2. A 30 mL de cette solution, on ajoute 1,5 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - Dans quel sens se déplace l'équilibre de dissociation de l'acide benzoïque ?
 - Calculer les quantités de matière (en moles) et les concentrations de l'acide benzoïque et de l'ion benzoate.
 - Calculer le pH de la solution résultante.
3. A un autre prélèvement de volume 30 mL de la solution initiale, on ajoute 10 mL d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration 2 mol.L^{-1} . Que devient le pH de la solution ?

Exercice 6 : Equilibres acido-basiques

Trois solutions aqueuses ont même pH : la première contient 0,03 mole par litre d'acide chloro-2 propanoïque, la seconde 0,6 mole par litre d'acide chloro-3 propanoïque et la troisième 0,007 mole par litre d'acide chlorhydrique.

1. Quel est le pH commun de ces trois solutions.
2. Quels sont les degrés de dissociation α_1 et α_2 des deux acides chloropropanoïque.
3. Quelles sont leurs constantes K_{a1} et K_{a2} .
4. On mélange des volumes égaux d'une solution d'acide chlorhydrique $0,001 \text{ mol.L}^{-1}$ et de la solution précédente d'acide chloro-3 propanoïque. Quel est le pH de cette solution ? (Vérifier vos approximations)

Exercice 7 : Titrages acido-basiques

Dans un litre d'eau pure à 25°C on dissout 0,1 mole d'alanine $H_2N-CH(CH_3)-COOH$.

1. Sous quelle forme l'acide aminé est-il majoritairement présent en solution ? Comment appelle-t-on cette forme de composé ?
2. A 100 mL de cette solution on ajoute 10 mL d'une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 1 mol.L^{-1} . Quel est le pH de la solution obtenue, les deux acidités de l'alanine étant considérées comme faibles.
3. A cette solution, on ajoute des quantités croissantes d'une solution aqueuse de soude 1 mol.L^{-1} . Quel sera le pH après addition de 5 mL, 10 mL, 15 mL et 20 mL de soude ?
4. A quels volumes de soude ajoutée correspondent les pH intermédiaires 2,05 et 10,70 ?
5. Tracer la courbe de neutralisation de l'alanine par la soude et indiquer les formes ioniques prépondérantes en chaque point de la courbe.

Données : pK_a de l'alanine : $pK_{a1} = 2,35$, $pK_{a2} = 9,70$

On négligera les variations du volume de la solution au cours de ces opérations.

Oxydo-réduction

Exercice n°1 : Propriétés d'oxydo-réduction de H₂O₂ en solution aqueuse (Extrait du Concours Broussais 1995)

- Préciser le nombre d'oxydation (N.O.) de l'oxygène dans les combinaisons suivantes : H₂O₂ ; H₂O ; O₂ ; O₂⁻
- H₂O₂ peut jouer le rôle d'oxydant en étant réduit en H₂O.
 - Ecrire la demi-réaction.
 - Exprimer le potentiel d'électrode E₁ correspondant. Expliciter l'influence du pH de la solution sur le potentiel.
- H₂O₂ peut aussi être un réducteur et s'oxyder en O₂.
 - Ecrire la demi-réaction.
 - Exprimer le potentiel d'électrode E₂ correspondant. Expliciter l'influence du pH de la solution sur le potentiel.
- On considère les potentiels standards d'électrode (25°C) des couples suivants :

$$E_1^{\circ} (\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}) = 1,77 \text{ V}$$

$$E_2^{\circ} (\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) = 0,68 \text{ V}$$

$$E_3^{\circ} (\text{Fe}^{3+}_{\text{aq}} / \text{Fe}^{2+}_{\text{aq}}) = 0,77 \text{ V}$$
 - H₂O₂ est-il susceptible d'oxyder les ions ferreux Fe²⁺ dans les conditions standard ? Justifier. Ecrire la réaction.
 - H₂O₂ est-il susceptible de réduire les ions ferriques Fe³⁺ dans les conditions standard ? Justifier. Ecrire la réaction.
 - Ecrire le bilan des deux réactions et donner le nom de ce type de réaction.
- Quelle relation existe-t-il entre les potentiels d'électrode des deux couples de H₂O₂ lorsque l'équilibre est atteint ? En déduire la concentration de H₂O₂ à l'équilibre (avec P(O₂) = 1 bar).
- Calculer, à partir des potentiels d'électrode, la constante d'équilibre de la décomposition de H₂O₂ en eau et dioxygène à 298,15 K.
- Destruction du cyanure : L'ion cyanure CN⁻ est présent dans certains effluents industriels. Il est particulièrement toxique et doit être éliminé, par exemple en étant oxydé à l'état d'ion cyanate NCO⁻. On donne E₄^o (NCO⁻ / CN⁻) = 0,14 V.
 - Ecrire la demi-réaction d'oxydation de l'ion cyanure.
 - Ecrire la réaction de l'ion cyanure avec H₂O₂.
 - Donner l'expression de la constante d'équilibre de cette réaction et calculer sa valeur.
 - On traite une solution 10⁻³ mol.L⁻¹ de cyanure par 10⁻¹ mole de H₂O₂ (la dilution est négligeable). Calculer la concentration de cyanure restant après traitement.
 - Peut-on considérer que ce type de traitement est efficace ?

Exercice n°2 : Potentiel Standard

On donne les potentiels standard suivants : E°(PbO₂/Pb²⁺) = 1.47 V, E°(Pb²⁺/Pb) = -0.126 V
En déduire le potentiel standard du couple PbO₂/Pb

Exercice n°3 : Piles – Loi de Nernst

I- Couples Cd²⁺/Cd et Sn⁴⁺/Sn²⁺

On dispose d'une solution aqueuse contenant des ions Cd^{2+} de concentration $[\text{Cd}^{2+}] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et d'une solution aqueuse contenant un mélange d'ions Sn^{2+} de concentration $[\text{Sn}^{2+}] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$ et d'ions Sn^{4+} de concentration $[\text{Sn}^{4+}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$. D'autre part, on dispose d'une lame en cadmium (Cd) et d'une lame en platine (Pt).

Les potentiels standard des couples Cd^{2+}/Cd et $\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$ sont respectivement $E^\circ_1 = -0,40 \text{ V}$, $E^\circ_2 = 0,15 \text{ V}$ (on prendra $2,3 \text{ RT/F} = 0,06 \text{ V}$).

1. Calculer dans ces conditions le potentiel E_1 et E_2 de chaque couple.

On constitue avec ces éléments une pile.

2. Faire le schéma de cette pile en précisant :

- la polarité des électrodes
- le sens de déplacement des électrons
- le sens de circulation du courant

3. Ecrire les réactions se produisant dans chaque compartiment en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

4. Ecrire l'équation-bilan de la réaction se produisant lors du fonctionnement de la pile.

5. Le pont salin contient une solution de KCl. Quel est son rôle ? Comment se comporte le sel lors du fonctionnement de la pile ?

6. Calculer la force électromotrice de la pile.

7. Précisez comment varient au cours du temps les concentrations en Cd^{2+} , Sn^{4+} et Sn^{2+} ainsi que la force électromotrice de la pile.

8. Pour quelle valeur de force électromotrice, la pile s'arrête-elle de débiter ? Quelles sont les concentrations en Cd^{2+} , Sn^{4+} et Sn^{2+} correspondantes ?

II- Pile en concentration

On réunit par un fil métallique deux électrodes séparées par un pont salin.

La première électrode est constituée par une lame en Argent trempant dans une solution de Ag^+ à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. La deuxième électrode est constituée par une lame en Argent trempant dans une solution de Ag^+ à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$.

1. Calculez le potentiel de chaque électrode

Le potentiel standard du couple Ag^+/Ag est $E^\circ = 0,80 \text{ V}$.

2. Faire le schéma de cette pile en précisant :

- la polarité des électrodes
- le sens de déplacement des électrons
- le sens de circulation du courant

3. Ecrire les réactions se produisant dans chaque compartiment en précisant s'il s'agit d'une oxydation ou d'une réduction.

4. Calculer la force électromotrice de la pile.

5. Comment peut-on inverser la polarité de cette pile ?

Exercice 4 : Dosage du glucose par O_2

En présence d'une enzyme, la glucose oxydase, le glucose, symbolisé par R-CHO peut être oxydé par l'oxygène dissous en formant de l'acide gluconique R-COOH et de l'eau oxygénée.

1. Ecrire la demi-équation redox du couple $\text{O}_2(\text{dis.})/\text{H}_2\text{O}_2$ (milieu H+).

2. Calculer le potentiel normal apparent $E^{\circ'}_1$ du couple $\text{O}_2(\text{dis.})/\text{H}_2\text{O}_2$ à pH=7.

3. Ecrire la demi-équation redox du couple $\text{RCOO}^-/\text{RCHO}$ et du couple RCOOH/RCHO .

4. Ecrire le bilan de la réaction d'oxydation du glucose à pH=7 par l'oxygène dissous et calculer sa constante apparente K' .
5. Cette réaction peut-elle alors servir de réaction de dosage ?

Données : E°_1 ($O_2(\text{dis.})/H_2O_2$) = 0,69 V/ENH à pH=0 ; E°_2 ($RCOO^-/RCHO$) = - 0,45 V/ENH à pH=7 ; pK_a ($RCOOH/RCOO^-$) = 3 ; $R = 8 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Stéréoisomérisation

Exercice 1 : Règles séquentielles de Cahn, Ingold, Prelog

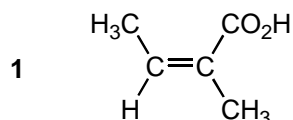
Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- L'atome de deutérium (D) et l'atome d'hydrogène (H) ont la même priorité selon les règles séquentielles puisqu'ils ont le même numéro atomique.
- Le groupe $-\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})_2$ est prioritaire devant le groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$ car sa masse molaire est plus importante.
- Le groupe $-\text{CH}_2\text{OH}$ est prioritaire devant le groupe $-\text{CH}=\text{O}$, puisque l'atome de carbone est lié à trois atomes dont la somme des numéros atomiques $\sum Z = 8$ tandis que pour la fonction aldéhyde l'atome de carbone n'est lié qu'à deux atomes dont la somme des numéros atomiques $\sum Z = 7$.
- Le groupe $-\text{COOCH}_3$ est prioritaire devant le groupe $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ car l'atome d'oxygène a un numéro atomique supérieur à celui de l'atome d'azote.
- L'atome de chlore est prioritaire devant le groupe thiol $-\text{SH}$, car le numéro atomique du chlore est supérieur à celui du soufre.

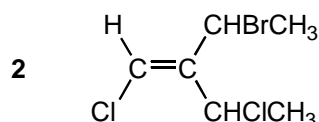
Exercice 2 : Isomérisation éthylénique

Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

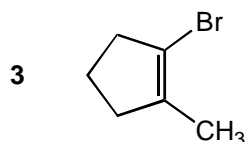
- Le dérivé éthylénique **1** est de configuration absolue E car les deux groupes méthyle sont situés de part et d'autre de la double liaison.



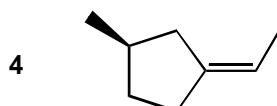
- Le dérivé éthylénique **2** est de configuration absolue E car les deux groupes prioritaires sont situés de part et d'autre de la double liaison.



- On ne peut pas attribuer de configuration Z/E à la double liaison dans le composé **3**, car il n'y a pas d'isomérisation de configuration.



- La configuration absolue de la double liaison dans le composé **4** est Z.



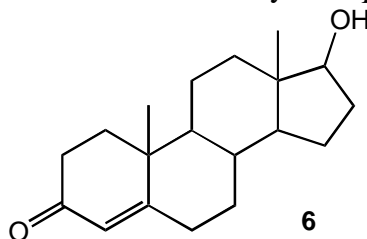
- Les composés **4** et **5** sont énantiomères.



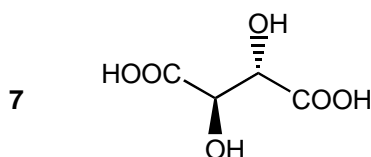
Exercice 3 : carbones asymétriques, configuration absolue, séries d'appartenance

Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

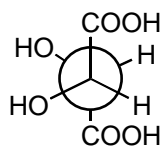
- La molécule **6** comporte six atomes de carbone asymétriques.



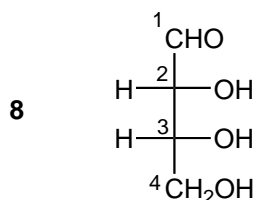
- La molécule **7** comporte deux atomes de carbone asymétriques, donc quatre stéréoisomères.



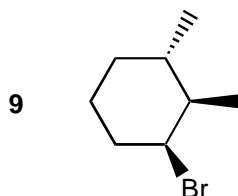
- La molécule **7** est achirale.
 La représentation de Newman de la molécule **7** est :



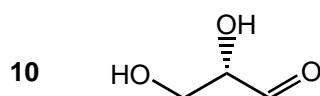
- La description stéréochimique de la molécule **8** est 2R,3R.



- La molécule **8** appartient à la série D, car le groupement OH situé sur l'atome de carbone n°2 est à droite en projection de Fischer.
 La molécule **9** contient un atome asymétrique de configuration absolue R.



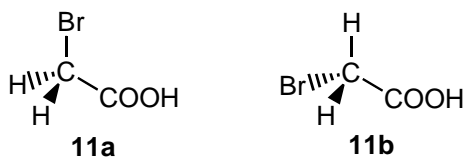
- L'aldéhyde **10** appartient à la série L.



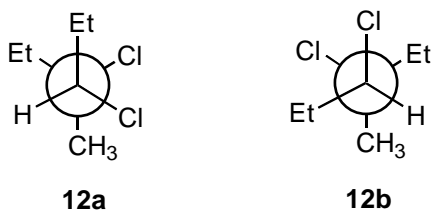
Exercice 4 : Relations stéréochimiques, séries d'appartenance

Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

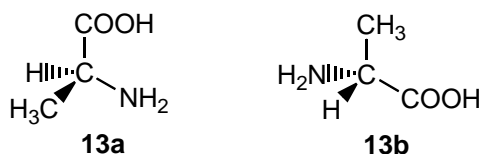
- Les molécules **11a** et **11b** sont conformères.



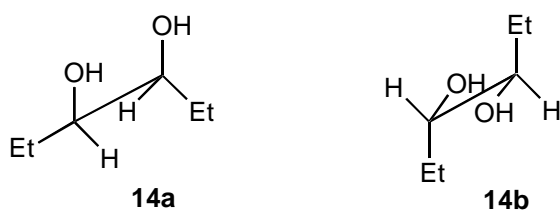
- Les molécules **12a** et **12b** sont diastéréoisomères.



- Les molécules **13a** et **13b** sont énantiomères.

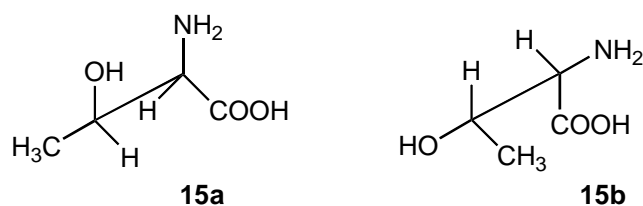


- Les molécules **14a** et **14b** sont diastéréoisomères.



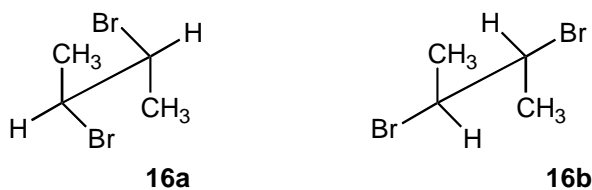
- La molécule **14a** est un composé méso.

- Les molécules **15a** et **15b** sont identiques.



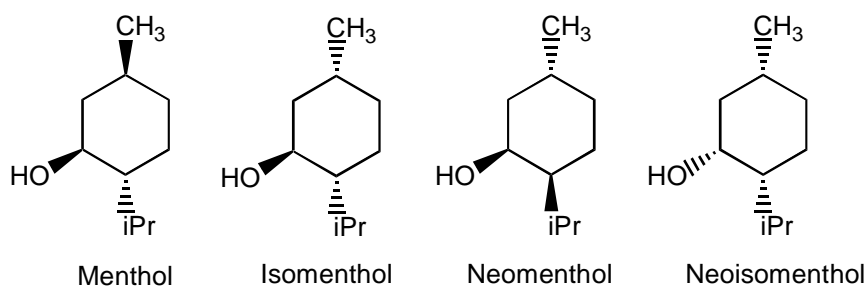
- La molécule **15a** appartient à la série L.

- Les molécules **16a** et **16b** sont énantiomères.



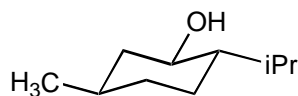
Exercice 5 : Conformations des dérivés cyclohexaniques

Les quatre stéréoisomères représentés ci-dessous sont dextrogyres.

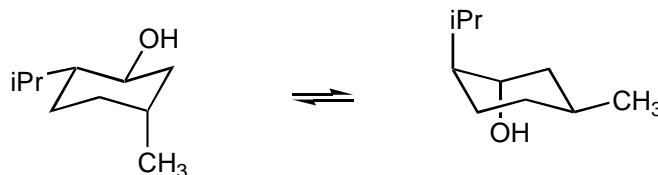


Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- La conformation la plus stable du (+) menthol est représentée ci-dessous :

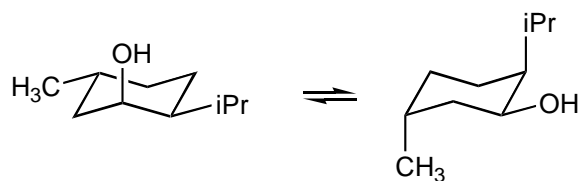


- La figure ci-dessous représente les deux conformations du (+) isomenthol :

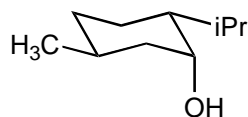


- Le (-) neoisomenthol est un épimère du (+) menthol.

- La figure ci-dessous représente les deux conformations du (+) neomenthol :



- La conformation la plus stable du (-) neomenthol est représentée ci-dessous :



Effets électroniques

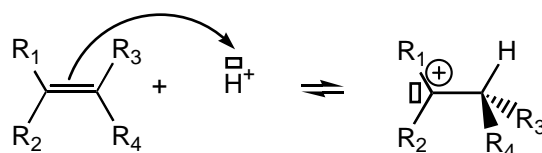
Exercice 1

Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- La polarisation d'une liaison A–B est liée à la différence d'électronégativité entre les deux atomes A et B.
- Dans la liaison C–Li, l'atome de carbone est porteur d'une charge δ^+ .
- Un carbocation est un site électrophile.
- Un carbocation a pour figure géométrique une pyramide trigonale.
- Un nucléophile est une espèce chargée négativement.
- Un carbanion sera d'autant plus stable qu'il sera entouré de groupes exerçant un effet (+I) ou (+M).
- Les effets inductifs ne se communiquent qu'à travers des systèmes conjugués.

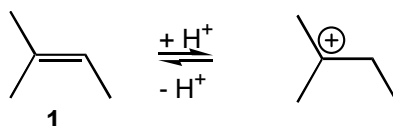
Exercice 2

La protonation des doubles liaisons conduit à la formation de carbocations intermédiaires selon le mécanisme suivant :

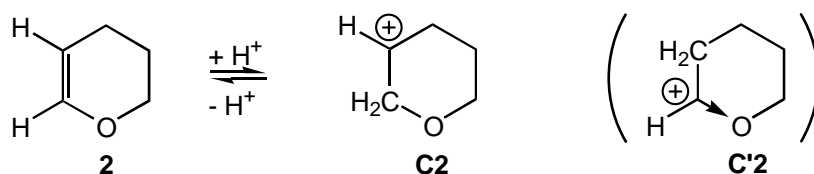


Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

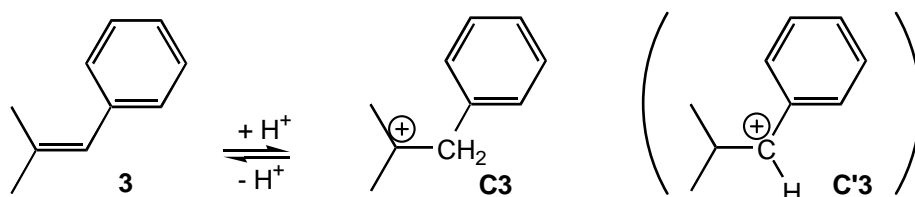
- La réaction de protonation de la double liaison est une réaction de type acide-base.
- La protonation de l'alcène **1** conduit au carbocation le plus substitué car ce dernier est un carbocation tertiaire stabilisé par trois groupes alkyles exerçant un effet (+I).



- La protonation de l'alcène **2** conduit au carbocation **C2** car le carbocation **C'2** est déstabilisé par l'effet inductif attracteur (-I) de l'atome d'oxygène.



- La protonation de l'alcène **3** conduit au carbocation le plus substitué **C3** car c'est un carbocation tertiaire plus stable que le carbocation secondaire **C'3**.

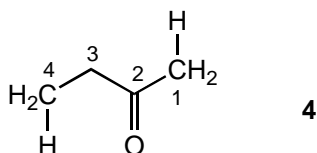


Exercice 3

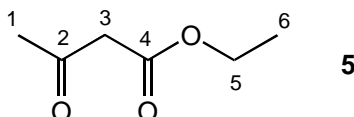
Dans les équilibres acido-basiques, la stabilisation de l'espèce chargée est déterminante pour la position de l'équilibre. Une espèce neutre de type AH est d'autant plus acide que sa base conjuguée A^- est stabilisée.

Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- Dans la cétone **4**, le proton porté par l'atome de carbone 1 est plus acide que le proton porté par l'atome de carbone 4, car le carbanion correspondant est stabilisé par mésomérie.



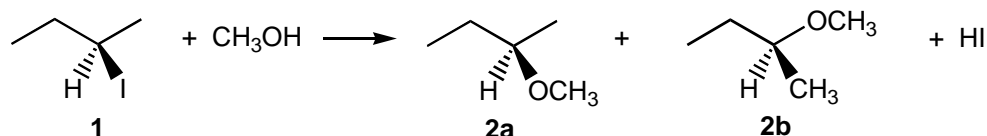
- Parmi les atomes de carbone numérotés de 1 à 6 de l'acétoacétate d'éthyle **5**, celui qui porte le proton le plus acide est l'atome 5, car le carbanion correspondant sera stabilisé par l'effet inductif attracteur de l'atome d'oxygène.



Les fonctions monovalentes

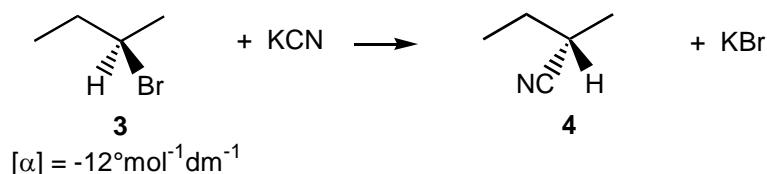
Exercice 1 : substitutions nucléophiles - études cinétiques

1. Le dérivé iodé **1** est mis en solution dans le méthanol. On observe la formation des deux éther oxydes **2a** et **2b** selon le bilan ci-dessous :



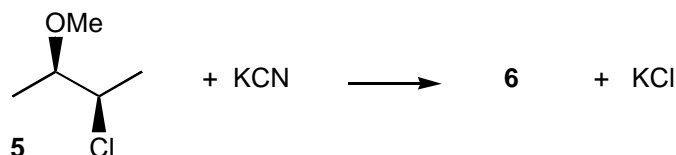
Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- La vitesse de la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport au méthanol.
 - Le nucléophile mis en jeu au cours de la réaction est l'ion CH_3O^- .
 - Les produits **2a** et **2b** sont obtenus dans les mêmes proportions.
 - Les produits **2a** et **2b** sont des isomères de position.
 - Le mécanisme de la réaction comporte deux étapes.
 - Le mécanisme de la réaction est une $\text{S}_\text{N}1$.
 - Le groupe partant est l'atome d'iode.
 - Au cours de la transformation, le pouvoir rotatoire évolue vers une valeur nulle.
2. Le dérivé bromé **3** est traité mole à mole par le cyanure de potassium. On observe la formation d'un unique stéréoisomère **4** selon le bilan suivant :



Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- La vitesse de la réaction est d'ordre partiel 1 par rapport à l'ion cyanure CN^- .
 - Le pouvoir rotatoire de la solution évolue pour se stabiliser à $[\alpha] = +12^\circ \text{mol}^{-1} \text{dm}^{-1}$.
 - Le mécanisme de la réaction est une $\text{S}_\text{N}2$.
 - La réaction étant d'ordre global 2, elle se déroule en 2 étapes.
 - Le suivi de la réaction par chromatographie permet de conclure quant au mécanisme ($\text{S}_\text{N}1$ ou $\text{S}_\text{N}2$) de la transformation.
3. Le dérivé chloré **5** de configuration (R,R) est traité mole à mole par le cyanure de potassium :



A priori, on peut envisager un mécanisme $\text{S}_\text{N}1$ ou $\text{S}_\text{N}2$ pour la formation du composé **6**.

Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- L'attaque des ions cyanures est régiosélective.
- Un mécanisme $\text{S}_\text{N}1$ conduirait à l'obtention d'un mélange racémique.

- L'observation d'un pouvoir rotatoire non nul en fin de réaction serait compatible avec un mécanisme SN1.
- L'obtention de deux produits séparables par chromatographie serait compatible avec un mécanisme SN1.
- L'observation d'un pouvoir rotatoire non nul en fin de réaction serait compatible avec un mécanisme SN2.
- L'obtention d'un produit unique de configuration (R,R) serait compatible avec un mécanisme SN2.
- Un mécanisme SN1 conduirait à un mélange de deux stéréoisomères dans des proportions inégales.

Exercice 2 : *substitutions nucléophiles - influence des facteurs déterminant la nature du mécanisme - synthèse d'éther-oxydes*

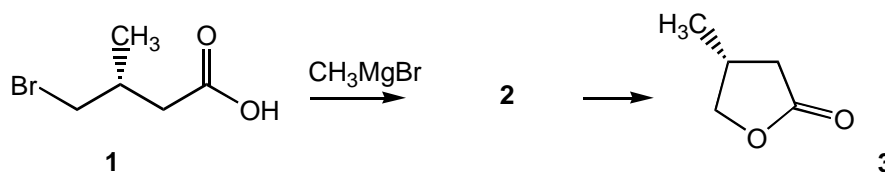
1. On considère la réaction de substitution nucléophile entre le butanolate de sodium $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{O}^\ominus\text{Na}^\oplus$ et le 1-chlorobutane dans le butan-1-ol comme solvant.

Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- a. Le butanolate de sodium peut être préparé quantitativement par réaction entre le butan-1-ol et :
- La soude
 - L'éthylate de sodium $\text{EtO}^\ominus\text{Na}^\oplus$
 - L'amidure de sodium NaNH_2
 - Le sodium
- b. Le mécanisme qui vous semble le plus probable pour cette réaction est :
- Une SN1
 - Une SN2
2. On effectue la réaction dans les mêmes conditions mais en remplaçant le 1-chlorobutane par le 2-chlorobutane. Les résultats sont comparés à ceux de la réaction initiale. En considérant que le mécanisme mis en jeu est le même que celui de la question 1, choisir parmi les propositions suivantes celle(s) décrivant et/ou justifiant les résultats observés :
- Le nucléophile et le groupe partant étant les mêmes dans les deux cas, la vitesse de la réaction est du même ordre de grandeur.
 - Un carbocation secondaire étant plus stable qu'un carbocation primaire, la vitesse de réaction est plus grande.
 - Le carbone électrophile présentant un encombrement stérique plus important, la vitesse de réaction est plus faible.
 - Le produit formé est un isomère de celui obtenu par la réaction initiale.
 - Le produit formé possède un carbone asymétrique et est donc un stéréoisomère de celui obtenu par la réaction initiale.
 - Le produit formé est obtenu sous forme de mélange racémique.

Exercice 3 : *organomagnésiens, substitutions nucléophiles intramoléculaires*

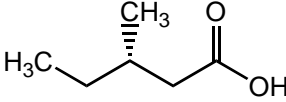
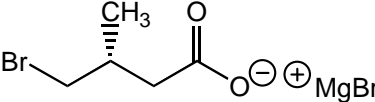
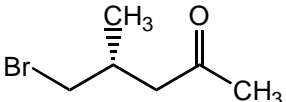
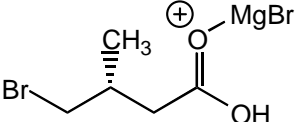
Le composé **1** réagit avec un équivalent de bromure de méthylmagnésium CH_3MgBr pour fournir un composé ionique intermédiaire **2** qui se cyclise pour former le composé **3**.



1. Parmi les composés suivants, indiquer celui(ceux) pouvant être utilisé(s) comme solvant, lors de la préparation du bromure de méthylmagnésium CH_3MgBr .

- L'eau (H_2O)
 L'éthanol (EtOH)
 La propanone (CH_3COCH_3)
 L'éther diéthylique (Et_2O)

2. Le composé ionique intermédiaire **2** a pour formule :

- 
 
- 
 

3. Parmi les propositions suivantes, entourez celle(s) qui qualifie(nt) l'action du bromure de méthylmagnésium CH_3MgBr sur **1**.

- Base
 Electrophile
 Nucléophile
 Catalyseur

4. Quel est le mécanisme mis en jeu lors de la transformation **2** \rightarrow **3** ?

- $\text{S}_{\text{N}}1$
 $\text{S}_{\text{N}}2$
 $\text{E}1$
 $\text{E}2$

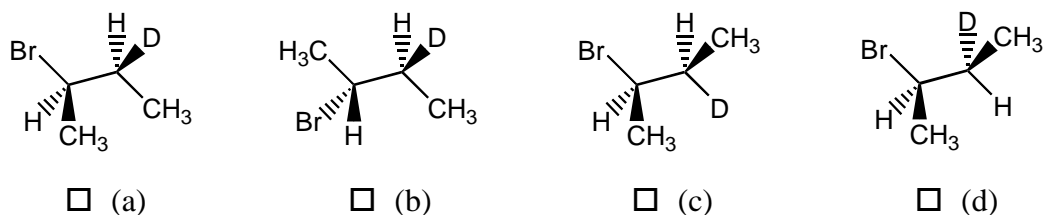
Exercice 4 : éliminations

Le 2(R)-bromo-3(S)-deutériobutane $\text{CH}_3\text{-CHBr-CHD-CH}_3$ est traité dans l'éthanol par une mole d'éthylate de sodium $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$. On obtient principalement deux alcènes. L'un est de configuration absolue Z, l'autre de configuration absolue E. Les deux alcènes ne sont pas des isomères. Une étude cinétique a permis d'établir que la cinétique de la réaction était d'ordre global 2. On précise par ailleurs que le deutérium (isotope de l'hydrogène) présente le même comportement chimique que l'hydrogène.

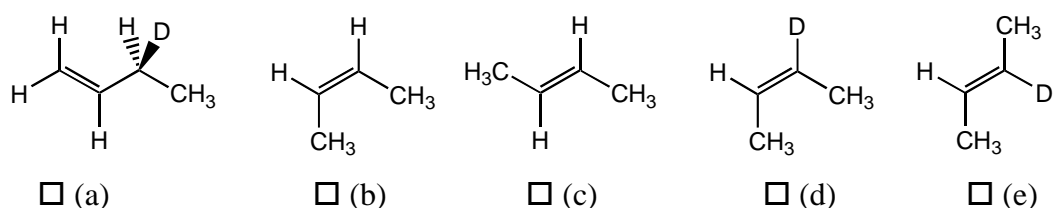
1. Quel est le mécanisme mis en jeu au cours de cette réaction ?

- $\text{E}1$
 $\text{E}2$

2. Parmi les propositions suivantes, quelles sont les conformations appropriées qui, selon le mécanisme indiqué à la question 1, permettront la formation des deux alcènes.

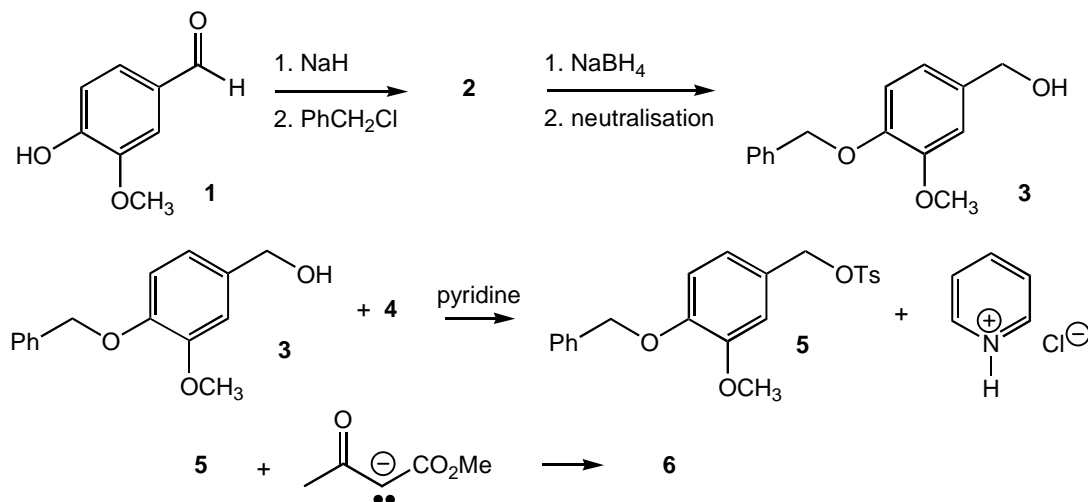


3. Parmi les propositions suivantes, indiquer les structures des deux alcènes formés.



Exercice 5 : réactivité des alcools

Le composé **6** peut être synthétisé à partir de la vanilline **1** selon le schéma suivant :



1. Quel est le rôle de NaH dans la transformation **1** \rightarrow **2** ?

- Réducteur
 Nucléophile
 Base
 Oxydant

2. Représenter le composé **2**.

3. Le réactif **4** permettant la transformation de l'alcool **3** en tosylate **5** est :

- L'acide *para*-toluènesulfonique TsOH
 Le chlorure de *para*-toluènesulfonyle TsCl
 L'ion TsO^-

4. Quel est le rôle de la pyridine au cours de la transformation **3** \rightarrow **5** ?

- Catalyseur
 Base
 Nucléophile

5. Compte tenu de la réactivité des tosylates ROTs vis-à-vis des nucléophiles, attribuer le pKa du couple TsOH/TsO^- .

- 1
 10
 14

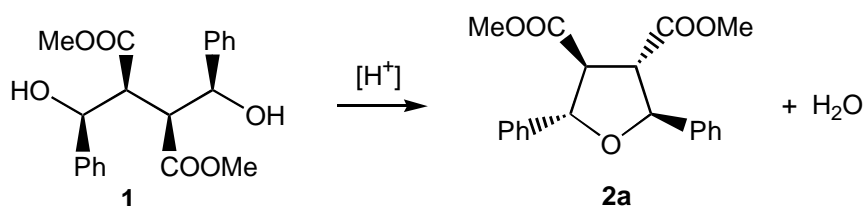
6. La transformation **5** → **6** est :

- Une réaction d'addition
 Une réaction de substitution nucléophile
 Une réaction d'élimination

7. Représenter le composé **6**.

Exercice 7 : déshydratations des alcools

Le diol **1** se cyclise spontanément dans des conditions de catalyse acide. On obtient *majoritairement* le produit **2a**, pour lequel on observe une rétention de configuration des deux carbones hydroxylés (porteurs des groupements OH).



1. Cette observation est-elle en accord avec un mécanisme de type :

- SN1
 SN2
 E1
 E2

2. Développer le mécanisme mis en jeu lors de la réaction de cyclisation en présence de proton $[H^+]$ du composé **1** en **2a**.

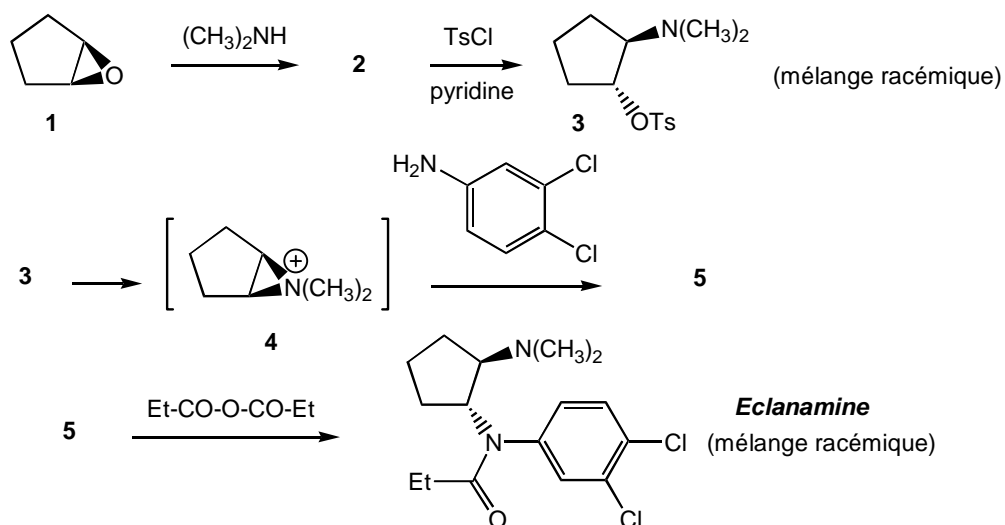
3. En mobilisant la mésomérie, justifier la stabilité de l'intermédiaire formé au cours du mécanisme écrit ci-dessus.

4. La réaction de cyclisation du diol **1** conduit à un mélange de :

- 2 stéréoisomères 3 stéréoisomères 4 stéréoisomères

Exercice 8 : réactivité des amines

L'Eclanamine est un produit qui a les propriétés d'un antidépresseur. La synthèse est représentée dans le schéma suivant :

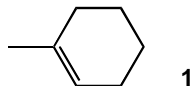


1. L'ouverture de l'époxyde **1** par la diméthylamine est une SN2. Ecrire le mécanisme et représenter le produit **2**.
2. Le composé **3** évolue spontanément dans les conditions opératoires appropriées en sel d'ammonium quaternaire **4**. Expliciter le mécanisme de formation de **4**.
3. En présence de dichloroaniline, le sel d'ammonium **4** réagit à nouveau par un mécanisme SN2 pour conduire au produit **5**. Ecrire la formule de **5** et le mécanisme de cette transformation. La dernière étape de la synthèse est une acylation de **5** en présence d'anhydride propanoïque.

Les alcènes

Exercice 1 : additions électrophiles

On s'intéresse à des additions électrophiles variées sur le méthylcyclohexène **1**.



1. Le composé **1** en présence de dibrome et en utilisant le dichlorométhane (CH_2Cl_2) comme solvant fournit des produits dibromés.

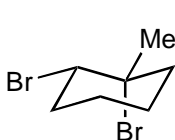
a. Le mécanisme fait intervenir comme intermédiaire réactionnel :

- Un carbocation
 Un carbanion
 Un ion ponté « bromonium »

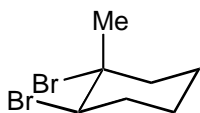
b. Combien de produits sont obtenus ?

- un deux trois quatre

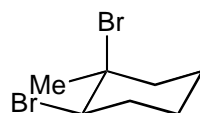
c. La structure des produits de dibromation est*:



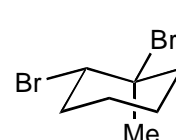
(a)



(b)



(c)



(d)

* Cochez la(les) réponse(s) exacte(s)

d. Sont-ils obtenus en quantités égales ?

- oui non

e. Le mélange obtenu présente-t-il une activité optique ?

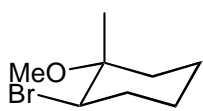
- oui non

2. On effectue l'addition du dibrome sur **1** dans le méthanol. On observe la formation de produits monobromés de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}$.

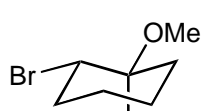
a. Combien de produits sont obtenus ?

- un deux trois quatre

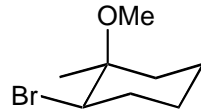
b. La structure des produits monobromés est*:



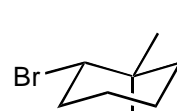
(a)



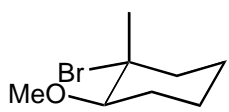
(b)



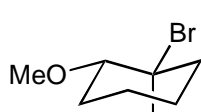
(c)



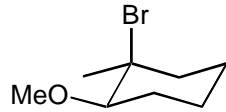
(d)



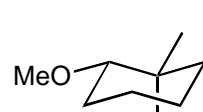
(e)



(f)



(g)



(h)

* Cochez la(les) réponse(s) exacte(s)

- (a) (b) (c) (d) (e) (f) (g) (h)

3. Le composé **1** est traité par HBr dans le dichlorométhane.

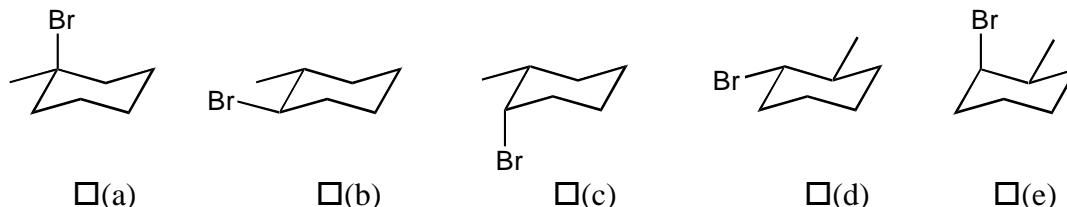
a. La réaction est régiosélective :

oui non

b. La réaction est stéréosélective :

oui non

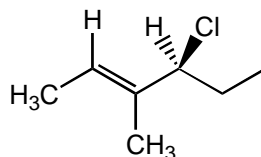
c. Parmi les produits représentés ci-dessous, indiquer celui(ceux) qui devrai(en)t être majoritaire(s)*.



* Cochez la(les) réponse(s) exacte(s)

Exercice 2 : hydrogénation catalytique

On effectue l'hydrogénation, en présence de platine, du (*E*, *S*) 4-chloro-3-méthylhex-2-ène :



1. Combien obtient-on de produits ?

un deux trois quatre

2. Le mélange obtenu présente-t-il une activité optique ?

oui non

3. Est-il séparable par chromatographie ?

oui non

4. Les produits sont-ils obtenus en même proportion ?

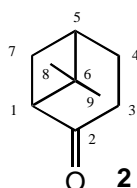
oui non

5. Parmi les propositions suivantes, cochez celle(s) qui décri(ven)t la relation stéréochimique existant entre ces différents produits :

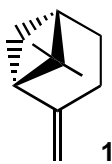
- Enantiomérisme
 Stéréoisomérisme de configuration
 Diastéréoisomérisme
 Stéréoisomérisme de conformation.

Exercice 3 : ozonolyse, époxydation (d'après concours Saint-Antoine 2003)

Ce problème s'intéresse à l'utilisation de molécules naturelles d'origine végétale pour la préparation des stéréoisomères de la nopinone chirale **2**, utiles en synthèse organique.



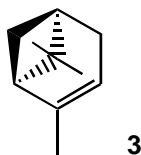
1. Pour synthétiser un des stéréoisomères de la nopinone, on utilise un β -pinène **1** comme espèce chimique de départ.



Quel réactif peut-on utiliser pour obtenir l'un des stéréoisomères de **2** en une seule étape à partir de **1** ?

- L'acide métachloroperbenzoïque (MCPBA)
 L'eau oxygénée H_2O_2
 L'ozone O_3
 $K_2Cr_2O_7$

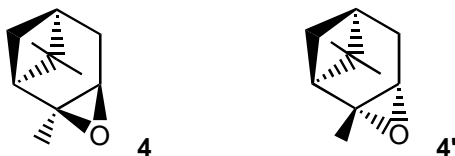
2. Pour synthétiser un second stéréoisomère de la nopinone, on utilise désormais un α -pinène **3** comme espèce chimique de départ.



- a. Quelle est la configuration absolue de la double liaison de l' α -pinène **3** ?

- Z E R S

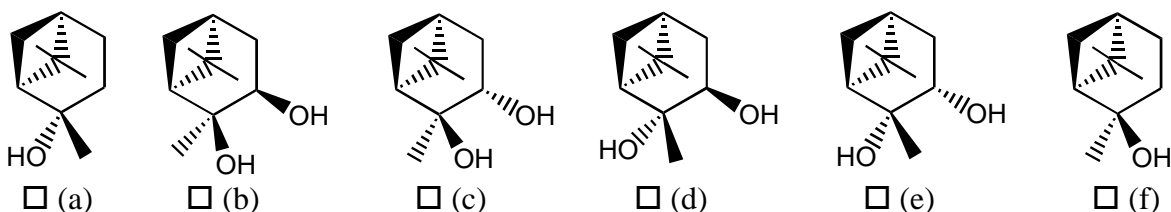
- b. On fait réagir mole à mole l'acide métachloroperbenzoïque sur **3**. On peut, a priori, former deux époxydes **4** et **4'** :



Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- On obtient un mélange racémique de **4** et **4'**.
 On obtient majoritairement l'époxyde **4**.
 Les deux époxydes sont obtenus dans les mêmes proportions car les deux faces de l'alcène sont identiques.
 Les deux époxydes ne sont pas obtenus dans les mêmes proportions car il y a induction asymétrique.
 Les deux époxydes ne sont pas obtenus dans les mêmes proportions car ils sont diastéréoisomères.

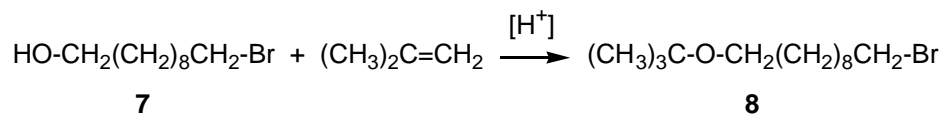
3. Parmi les produits ci-dessous, quel(s) est(sont) le(s) produit(s) que l'on devrait attendre de la réaction de l'ion hydroxyde en solution aqueuse sur **4***.



*Cochez la(les) réponse(s) exacte(s)

Exercice 4 : généralisation aux additions électrophiles

Dans la réaction suivante, le 2-méthylpropène est utilisé comme agent protecteur des alcools.



Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- La première étape du mécanisme de cette transformation implique la protonation de l'atome d'oxygène de l'alcool afin d'activer son caractère électrophile.
- Le mécanisme comporte deux étapes.
- La réaction est régiosélective et obéit à la règle d'orientation de Markovnikov.
- Dans la première étape du mécanisme, il y a protonation de la double liaison par le proton acide de l'alcool.
- La première étape du mécanisme conduit à la formation du carbocation intermédiaire $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$.

Exercice 5 : ozonolyse

L'ozonolyse d'un composé **A**, en présence de poudre de zinc, conduit à la formation de trois composés :

B et **C**, isomères de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

D de formule brute $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2$

En absence de zinc, l'ozonolyse de **A** conduit à la formation de :

B

C' ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$)

D' ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$)

En présence de platine, une mole de **A** réagit avec deux moles de H_2 .

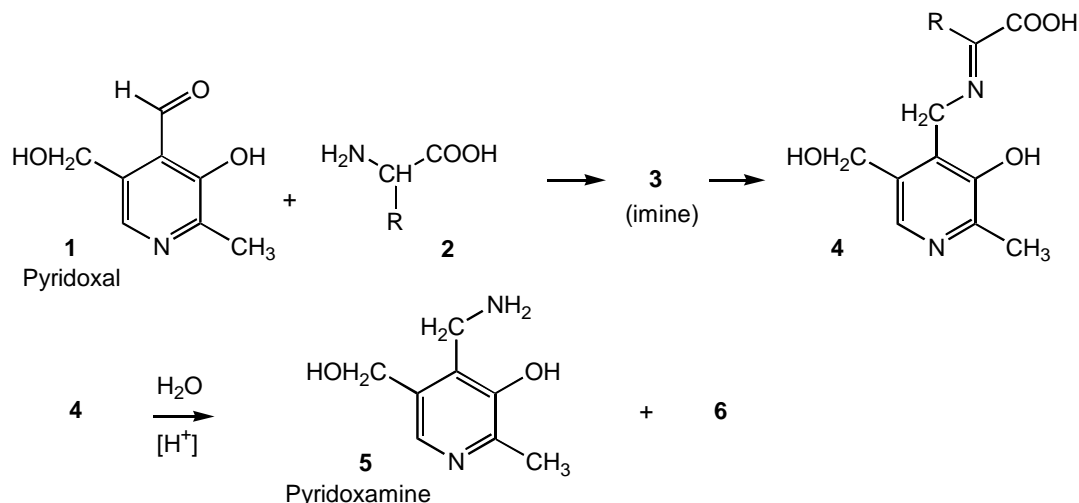
1. Quel est le rôle de la poudre de zinc dans la première ozonolyse ?
2. Quelle fonction chimique la molécule **B** comporte-t-elle ?
3. En déduire la formule de **B**.
4. Quelles fonctions chimiques les molécules **C** et **C'** comportent-elles ?
5. En déduire les deux formules compatibles avec la structure de **C**.
6. Ecrire les formules de **D** et **D'**.
7. Ecrire la structure de **A** comportant le moins de ramifications.
8. Représenter le stéréoisomère de **A** dont la(les) double(s) liaison(s) est(sont) de configuration absolue (E).

Les dérivés carbonylés

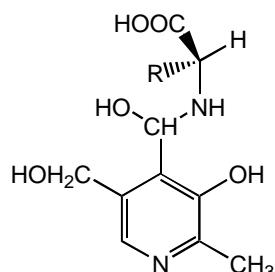
Exercice 1 : Formation des imines

La vitamine B6, connue sous le nom de pyridoxal, est une coenzyme qui catalyse les réactions de transamination, un moyen pour l'organisme de retenir l'azote. Cet azote recyclé au cours de la synthèse des 2-aminoacides, conduit ultérieurement à la formation des protéines.

Les étapes de la réaction peuvent être résumées selon le schéma ci-dessous.



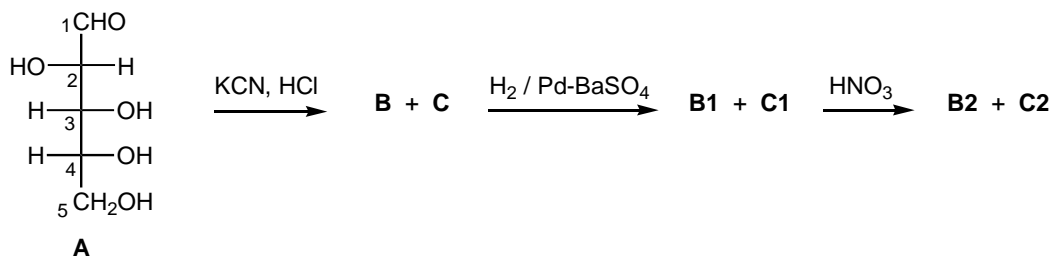
- La réaction de formation de l'imine **3** nécessite-t-elle une catalyse ?
 - Pas de catalyse
 - Catalyse acide
 - Catalyse basique
- Représenter l'imine **3** issue de la réaction du pyridoxal **1** avec l'acide aminé **2**.
- L'imine **3** se réarrange en imine **4**. L'hydrolyse de cette imine **4** conduit à la Pyridoxamine **5** et un composé **6**.
 - Donner la formule du composé **6** formé.
 - Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :
 - La réaction d'hydrolyse de l'imine **4** correspond à une coupure oxydante de la double liaison.
 - Lors de l'hydrolyse de l'imine **4**, il se forme intermédiairement un aminoalcool de formule :



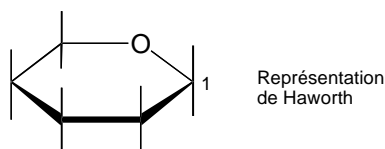
- La première étape du mécanisme d'hydrolyse de l'imine **4** met en jeu le caractère basique de l'atome d'azote.
- Pour que la réaction d'hydrolyse de l'imine **4** soit quantitative, l'eau doit être utilisée en large excès.

Exercice 2 : Homologation en série ose. Formation des cyanhydrines. Hémiacétals / Acétals.

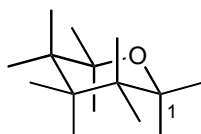
Soit la suite réactionnelle effectuée à partir du D-arabinose **A** :

1. Transformation **A** \rightarrow **B** + **C**

- Représenter en projection de Fisher les deux cyanhydrines **B** et **C**.
 - Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :
 - Le nucléophile mis en jeu dans le mécanisme de formation d'une cyanhydrine est HCN.
 - On obtient un mélange racémique des cyanhydrines **B** et **C**.
 - Les cyanhydrines **B** et **C** sont séparables par chromatographie.
 - Les cyanhydrines **B** et **C** sont obtenues dans les mêmes proportions.
2. L'hydrogénation catalytique ($\text{H}_2 / \text{Pd-BaSO}_4$, en milieu aqueux pH $\sim 4 - 5$) des composés **B** et **C** permet de transformer la fonction nitrile en aldéhyde. Représenter en projection de Fischer les composés **B1** et **C1** obtenus.
3. L'action oxydante de HNO_3 concentré sur les fonctions alcools primaires et aldéhydes conduit aux diacides **B2** et **C2**. Sachant que l'épimère en position 3 de **B2** est un diacide inactif sur la lumière polarisée, en déduire les formules de **B2**, **B1** et **B**.
4. Le composé **B1** conduit en milieu acide à un mélange de composés cycliques.
- En ne considérant que les cycles à 6 atomes, donner la représentation de Haworth des composés de type pyranose formés.



- Combien de produits doit-on théoriquement observer dans le milieu lorsque ce dernier n'évolue plus ?
 Un Deux Trois Quatre
- Compléter la structure ci-dessous représentant la conformation la plus stable du stéréoisomère cyclique prépondérant dans le mélange.

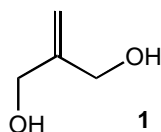


- Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :
- La réaction de cyclisation de **B1** en composé de type pyranose est une addition nucléophile d'un alcool sur un dérivé carbonylé.

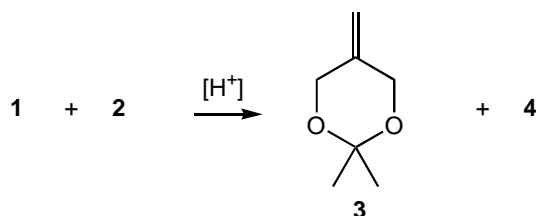
- La réaction de cyclisation de **B1** en composés de type pyranose est une réaction d'acétalisation.
- Tous les atomes de carbone asymétriques ont la même configuration absolue dans le composé **B1** et les composés cycliques de type pyranose.
- La réaction de cyclisation de **B1** en composés de type pyranose s'accompagne de l'élimination d'une molécule d'eau.
- La réaction de cyclisation de **B1** en composés de type pyranose nécessite une catalyse acide.

Exercice 3 : Alkylation des dérivés carbonylés (d'après concours 2006-2007)

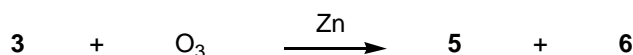
Soit le composé **1** qui sert de produit de départ pour la synthèse de différents composés cycliques fonctionnalisés :



1. La formule brute de **1** est :
 - C₄H₆(OH)₂
 - C₃H₆O₂
 - C₄H₈O₂
 - C₂H₂(CH₂OH)₂
2. Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :
 - Le composé **1** est une cétone.
 - Le composé **1** est lévogyre.
 - Le composé **1** est dextrogyre.
 - Le composé **1** est un dérivé éthylénique.
3. En présence du réactif **2**, et d'une quantité catalytique d'acide sec, le composé **1** fournit le produit **3**, et le sous-produit **4** qui ne possède pas d'atome de carbone.

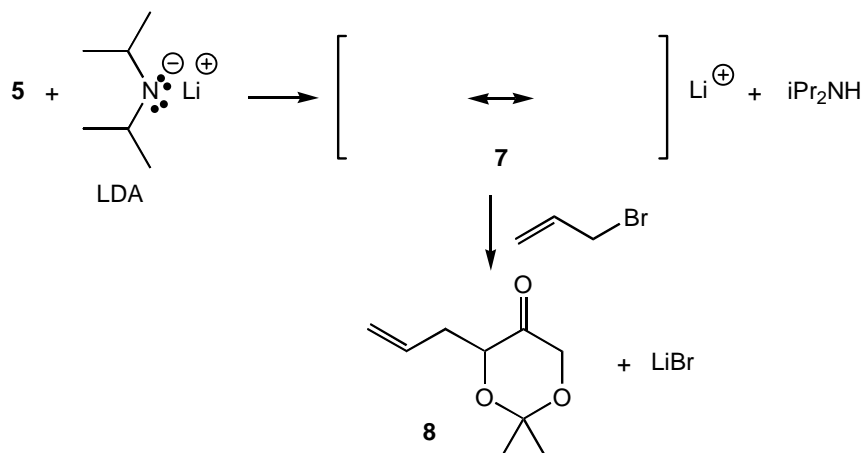


- La formule du réactif **2** est :
 - (CH₃)₂C(OH)₂
 - (CH₃)₂C=O
 - (CH₃)₂C=CH₂
 - H₂O₂
- La formule du produit **4** est :
 - CO₂
 - H₂O
 - H₂
- Le mécanisme de cette transformation implique :
 - Dans la première étape, une protonation de l'atome d'oxygène de l'une des deux fonctions alcool.
 - Dans la première étape, l'attaque nucléophile d'une fonction alcool sur un dérivé carbonylé.
 - Dans la première étape, le caractère basique d'un dérivé carbonylé.
 - La formation intermédiaire d'un hémiacétal.
- 4. Le produit **3** est mis en présence d'ozone, et après un traitement en milieu réducteur, on obtient le produit **5** de formule brute C₆H₁₀O₃ et le produit **6** de formule CH₂O.



- Compléter le schéma ci-dessus en donnant les structures des produits **5** et **6**.

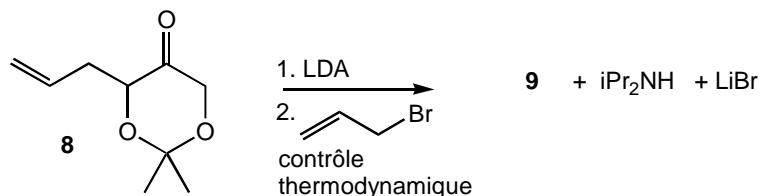
5. Le composé **5** réagit avec une base forte : le diisopropylamidure de sodium iPr_2NLi (LDA) pour donner naissance à l'intermédiaire anionique **7** dont on peut écrire deux structures limites. La réaction de celui-ci avec le bromure d'allyle fournit la cétone **8**.



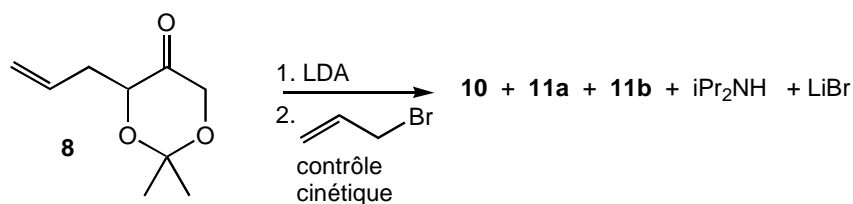
- Compléter le schéma ci-dessus en donnant les structures limites de **7**.

6. Le produit **8** est à nouveau soumis à l'action d'un équivalent de LDA et de bromure d'allyle dans deux conditions différentes :

- En conditions de contrôle thermodynamique, il se forme un composé **9** qui ne contient pas de centre asymétrique.

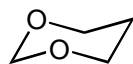


- En conditions de contrôle cinétique, on obtient un mélange de trois composés **10**, **11a** et **11b**. Le composé **10** est achiral. Les composés **11a** et **11b** sont diastéréoisomères de **10**.



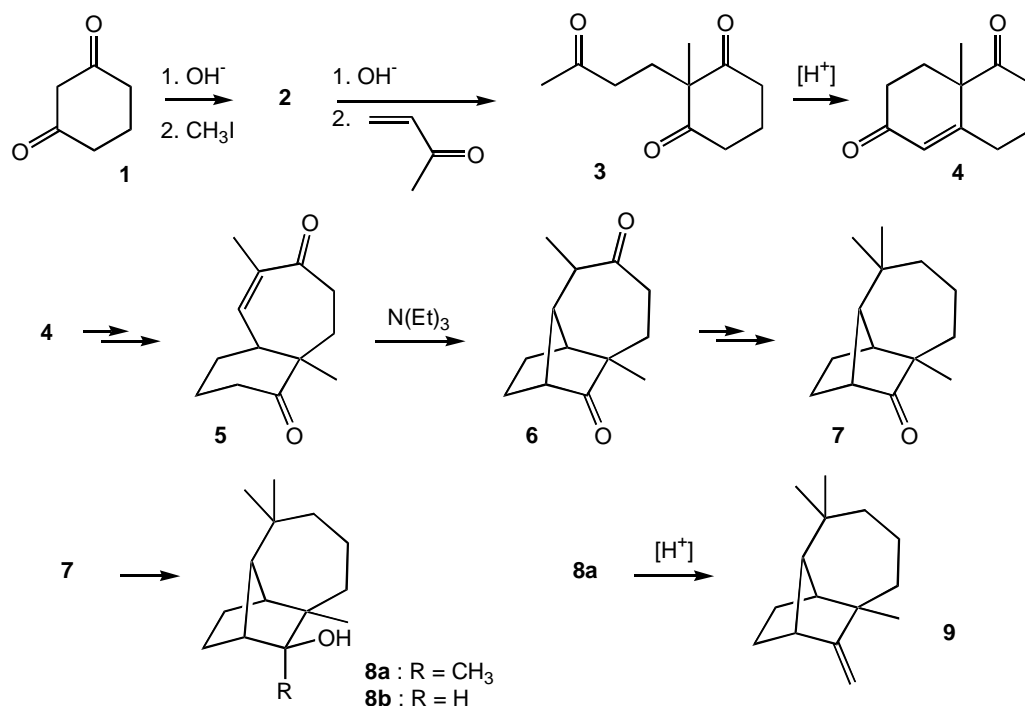
- Préciser les conditions expérimentales qui permettent un contrôle thermodynamique ou un contrôle cinétique
- Donner les structures des composés **9**, **10**, **11a** et **11b**.
- Le produit **10** est-il un composé méso ?
- Dessiner le composé **10** dans sa conformation chaise la plus stable.

10



Exercice 4 : Problème récapitulatif

La synthèse du *Longifolène* est réalisée en plusieurs étapes à partir de la dicétone **1** selon le schéma réactionnel suivant :

1. Transformation **1** → **2**

a. Quelle proportion molaire de soude doit-on introduire par rapport à la dicétone **1** ?
 0,001/1 1/1 2/1

b. Parmi les propositions suivantes, quelles sont celles se rapportant à la transformation de **1** en **2** ?

- C'est une addition nucléophile sur un dérivé carbonylé.
 C'est une substitution nucléophile.
 C'est une réaction d'aldolisation.

c. Représenter le composé **2**.

2. Transformation **2** → **3**

a. La molécule **3** est-elle chirale ?

b. Ecrire le mécanisme de cette transformation.

3. Transformation **3** → **4** (*aldolisation / crotonisation*)

a. Représenter l'espèce nucléophile impliquée au cours du mécanisme dans les conditions de *catalyse acide*.

b. Représenter l'entité électrophile impliquée au cours du mécanisme dans les conditions de *catalyse acide*.

c. Ecrire la structure du produit de condensation intermédiaire qui par déshydratation en milieu acide conduit à **4**.

4. Transformation **5** → **6**

a. Parmi les propositions suivantes, la triéthylamine a un rôle de :

- Catalyseur.
 Nucléophile.
 Base.

- b. Quelle proportion molaire de triéthylamine doit-on introduire par rapport à **5** ?
 0,001/1 1/1

5. Transformation **7** → **8a**

- a. Le réactif pour réaliser cette transformation est :

- CH₃-I.
 CH₃MgBr.
 CH₂=O.

- b. Le solvant pour effectuer cette réaction est :

- L'eau.
 Le méthanol.
 L'acétone.
 Le diéthyléther.

6. Transformation **7** → **8b**

- a. Le réactif pour réaliser cette transformation est :

- CrO₃.
 H₂O.
 NaBH₄.
 O₃.

- b. Cette réaction est :

- Une oxydation.
 Une réduction.
 Une réaction acido-basique.
 Une déshydratation.

7. Transformation **8a** → **9** (*déshydratation en milieu acide*)

- a. Le mécanisme de cette réaction est :

- E2.
 E1.
 SN2.
 SN1.

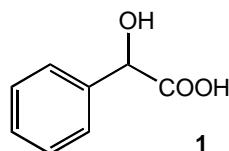
- b. L'acide introduit dans le milieu réactionnel est en quantité :

- Catalytique.
 Stoechiométrique.

Les fonctions trivalentes

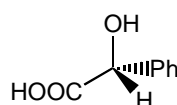
Exercice 1 : estérification, saponification, dédoublement de racémique

L'acide mandélique **1** est souvent utilisé dans les laboratoires qui travaillent sur des substrats chiraux.



1. Structure de l'acide mandélique

On considère l'acide (-) mandélique dont la représentation de Cram est donnée ci-dessous (le cycle benzénique sera symbolisé par -Ph).

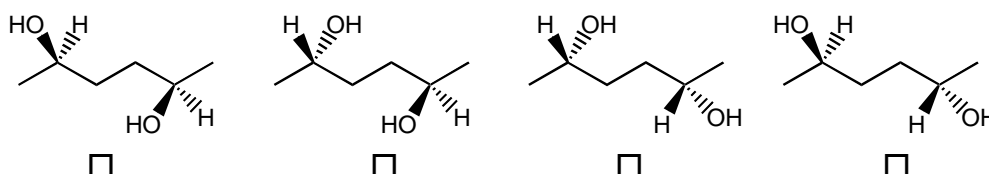


- Indiquer la configuration absolue de l'atome de carbone asymétrique.
 R S
- Que signifie (-) dans la dénomination ci-dessus ?
 Le composé appartient à la série L
 Le composé appartient à la série D
 Le composé est dextrogyre
 Le composé est lévogyre
 Le composé est méso
- A priori, est-il suffisant d'écrire acide (-) mandélique afin de préciser la configuration absolue de l'acide mandélique correspondant ? Justifier votre réponse.

2. Opérations de purification et de dédoublement dans un mélange d'hexane-2,5-diols

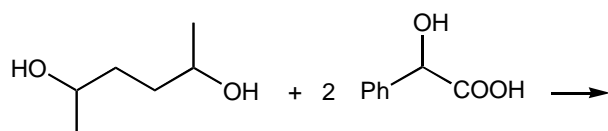
Dans cette partie, on cherche à préparer un échantillon de (2*R*, 5*R*)-hexane-2,5-diol à partir d'un mélange commercial contenant tous les stéréoisomères de l'hexane-2,5-diol dont on rappelle la formule semi-développée : CH₃-CH(OH)-CH₂-CH₂-CH(OH)CH₃.

- Combien existe-t-il de stéréoisomères de l'hexane-2,5-diol ?
 Un Deux Trois Quatre
- On réalise une première purification destinée à éliminer le stéréoisomère achiral initialement présent dans le mélange. Quel est, parmi les représentations suivantes, ce stéréoisomère achiral ?

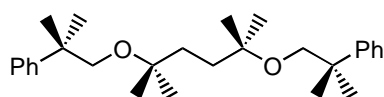
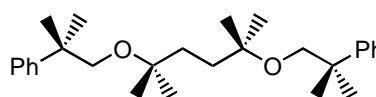


- On estérifie le mélange résiduel de stéréoisomères obtenu à l'issue de l'opération réalisée en b) avec l'acide (-) mandélique afin d'obtenir des diesters mandéliques **2** de formule brute C₂₂H₂₆O₆.

- Compléter l'équation-bilan conduisant aux diesters mandéliques **2**.



- Rappeler le mécanisme de la réaction d'estérification en utilisant les notations simplifiées RCOOH et R'OH.
- Quelle relation existe-t-il entre les deux stéréoisomères de l'hexane-2,5-diol soumis à cette estérification ?
 - Enantiomères
 - Diastéréoisomères
 - Epimères
 - Conformères
- Dessiner les deux diesters mandéliques obtenus en complétant le schéma suivant :

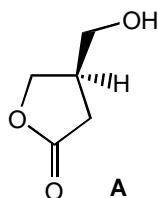
**2a****2b**

- Quelle relation existe-t-il entre les deux diesters mandéliques **2a** et **2b** obtenus ?
 - Enantiomères
 - Diastéréoisomères
 - Epimères
 - Conformères
 - Ces diesters mandéliques sont-ils directement séparables ?
- d. On recristallise le mélange de diesters mandéliques **2a** et **2b** obtenus à l'issue de la question c). Le solide isolé est le diester du (2*R*, 5*R*)-hexane-2,5-diol dont l'hydrolyse basique, en présence de soude, fournit le (2*R*, 5*R*)-hexane-2,5-diol cherché, ainsi que la base conjuguée de l'acide mandélique.
- Préciser le mécanisme d'hydrolyse basique du diester isolé à la question c).
 - En quelle quantité la soude doit-elle être ajoutée ?
 - catalytique
 - 1 équivalent
 - 2 équivalents

Exercice 2 : hydrolyse d'ester et transestérification

Au cours d'une synthèse de la streptomycine, on utilise des substances de type **A**, qui se révèlent instables dans certaines conditions.

Le composé **A** est en équilibre, en milieu acide aqueux, avec une forme ouverte.

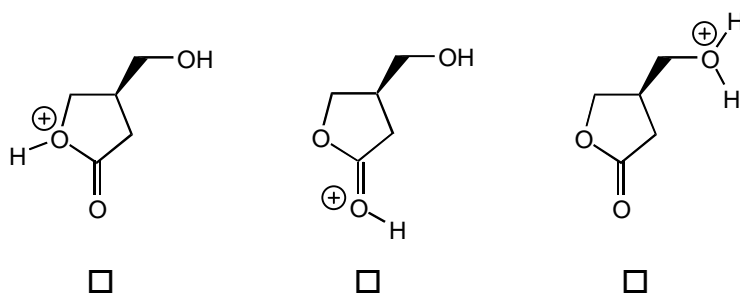
**A**

1. Réaction d'ouverture de la lactone **A** et structure de la forme ouverte.

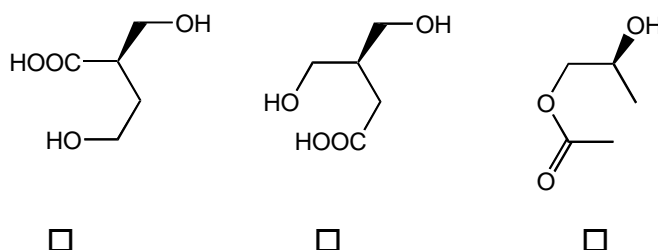
Parmi les propositions suivantes, cochez les réponses exactes :

- La réaction d'ouverture de la lactone est une réaction de transestérification.
- La réaction d'ouverture de la lactone est une réaction de saponification.
- La réaction d'ouverture de la lactone est une réaction d'hydrolyse.

- La première étape du mécanisme de la réaction d'ouverture de la lactone conduit à l'intermédiaire réactionnel suivant :



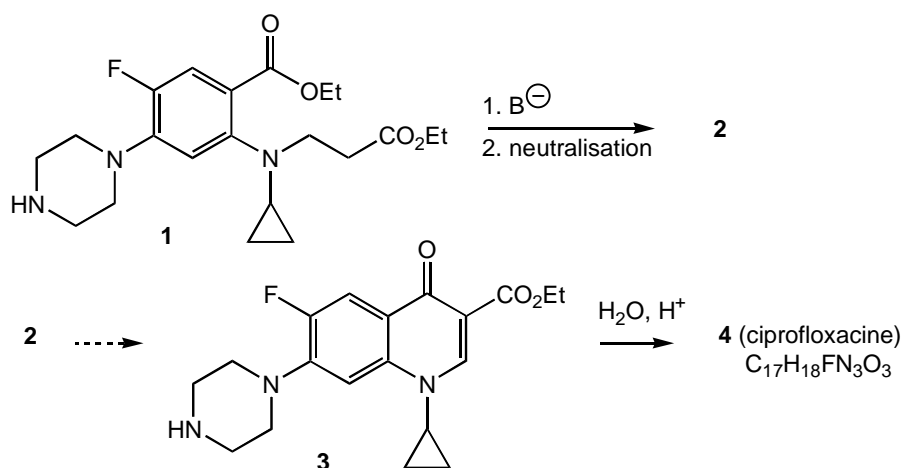
- La structure de la forme ouverte est :



- Lorsque l'équilibre est atteint, comment le pouvoir rotatoire de la solution évolue-t-il ?
 - Il ne varie pas.
 - Il évolue jusqu'à se stabiliser à une valeur non nulle.
 - Il évolue jusqu'à se stabiliser à une valeur nulle.

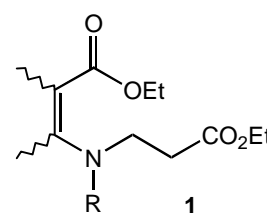
Exercice 3 : condensation de Claisen

La ciprofloxacine **4** est un antibiotique spécifique pour traiter la maladie du charbon due au microbe *bacillus anthracis*. La synthèse de **4** a pour intermédiaires les composés **1**, **2** et **3**.



- Ecrire le mécanisme de la réaction de cyclisation du composé **1** en présence d'une base B^- . On utilisera, pour se faire, la formule simplifiée de **1** représentée ci-contre. Donner la formule de **2**.
- Parmi les bases suivantes, indiquer celle(s) susceptible(s) d'être utilisée(s) lors de la réaction de cyclisation de **1** en **2**.

- NaOH
- LDA (diisopropylamidure de lithium iPr_2NLi)
- EtO^-Na^+
- MeO^-Na^+

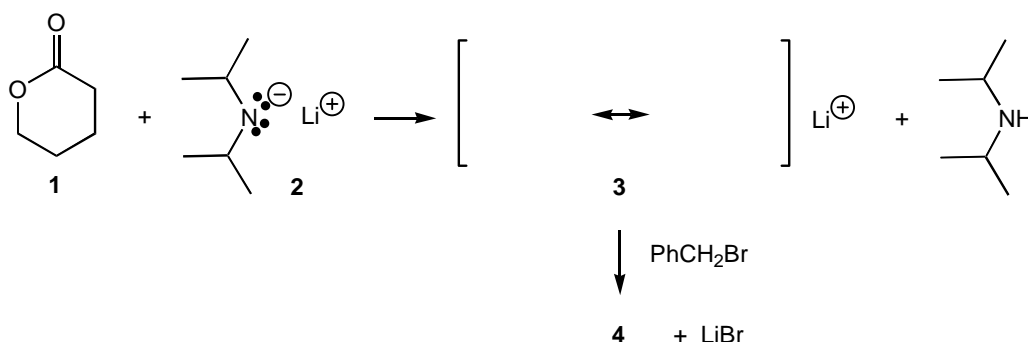


3. En quelle quantité la base doit-elle être utilisée ?
 Catalytique Equimolaire
4. Après bromation puis élimination de HBr (étapes non explicitées ici), on obtient le composé **3**. L'hydrolyse en milieu acide de **3** conduit enfin à la ciprofloxacine **4** de formule brute $C_{17}H_{18}FN_3O_3$ que vous représenterez.
5. Quelle est la formule du co-produit formé à côté de la ciprofloxacine lors de la dernière étape de la synthèse.
 H_2O CO_2 EtOH H_2

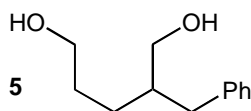
Exercice 4 : alkylation, synthèse malonique, saponification, décarboxylation

1^{ère} partie

1. La lactone **1** est transformée de la manière suivante :

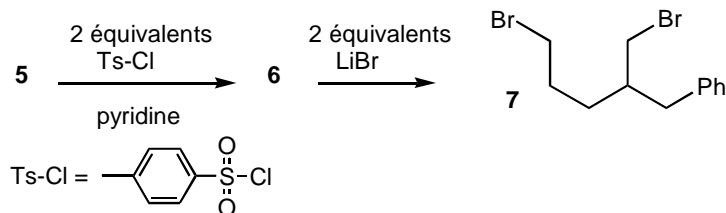


- a. Écrire les structures limites de la forme mésomère **3**.
- b. Parmi les propositions suivantes, cochez la (les) proposition(s) exacte(s) pour préciser le rôle joué par le diisopropylamide de lithium **2** (LDA).
 Nucléophile
 Electrophile
 Acide
 Base
 Catalyseur
- c. Donner la structure du composé **4**.
2. Le composé **4** est réduit en diol **5**. Proposer, parmi les réactifs suivants, celui (ceux) préconisé(s) pour effectuer cette réaction.



- $K_2Cr_2O_7$ H_2O_2 $LiAlH_4$ $NaBH_4$

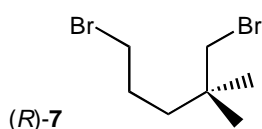
3. Le composé **5** subit la suite de transformations suivantes :



- Donner la structure du produit **6**.
- Indiquer le rôle de la pyridine lors de la transformation **5** → **6**.
 - Catalyseur
 - Nucléophile
 - Electrophile
 - Base
 - Acide
- Quel type de réaction est impliqué lors de la transformation **6** → **7** ?
 - Addition
 - Elimination
 - Substitution nucléophile
 - Réduction
 - Oxydation
- A priori, quel devrait être l'ordre global de cette réaction ?
 - Un
 - Deux

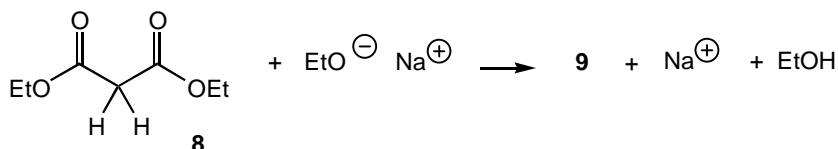
2^{ème} partie

- Représenter l'énantiomère de **7** de configuration (*R*), en complétant la formule ci-dessous.



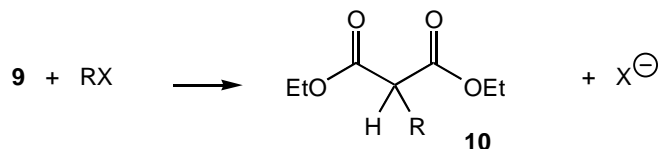
Le composé dibromure (*R*)-**7** est ensuite utilisé dans une nouvelle suite de réactions.

- Le diéthylmalonate **8** présente un proton acide ($pK_a = 12$). Celui-ci est traité par l'éthylate de sodium dans l'éthanol pour donner une espèce monoanionique **9**.

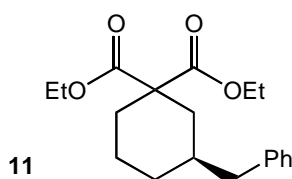


- Représenter les structures limites de **9**.

- Le carbanion **9** est un nucléophile qui peut réagir avec un dérivé halogéné RX dans une réaction de substitution nucléophile pour donner un produit **10**, selon l'équation suivante :

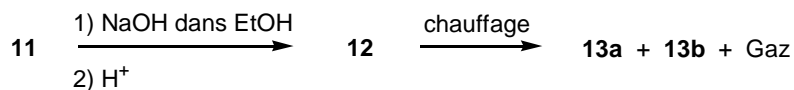


De la même façon, lorsque **8** est traité par deux équivalents d'éthylate de sodium dans l'éthanol, et qu'on additionne (*R*)-**7**, on obtient un produit cyclique **11**.

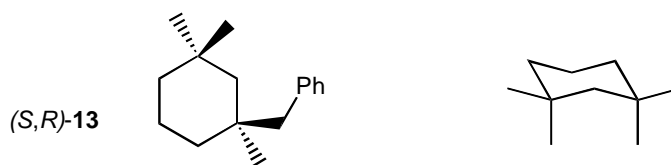


- Proposer un mécanisme pour la formation de **11**.

4. Le composé **11** est ensuite saponifié en milieu basique. Après acidification, on obtient le produit **12** de formule brute $C_{15}H_{18}O_4$. Ce dernier est chauffé pour donner deux composés **13a** et **13b** de même formule brute $C_{14}H_{18}O_2$.
- a. Compléter le schéma réactionnel suivant en donnant les formules de **12**, **13a**, **13b** et du gaz formé.

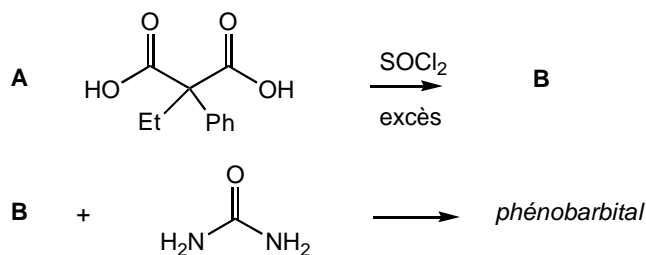


- b. En quelle quantité la soude doit-elle être utilisée ?
- Catalytique 1 équivalent 2 équivalents
- c. Quelle relation d'isomérisie existe-t-il entre **13a** et **13b** ?
- Enantiomérisie
 Diastéréoisomérisie
 Isomérisie de configuration
 Isomérisie de conformation
5. Représenter l'isomère de **13** qui a pour configuration absolue (*S*, *R*) en complétant le schéma suivant. Représenter cet isomère dans sa conformation chaise la plus stable en complétant la figure ci-dessous.



Exercice 5 :

La synthèse du *phénobarbital*, un hypnotique de la famille des barbituriques, peut être réalisée selon le schéma suivant :



- Donner la formule de **B**.
- La transformation de **B** en phénobarbital nécessite-t-elle une catalyse ?

Pas de catalyse
 Catalyse acide
 Catalyse en présence de pyridine
- Proposer un mécanisme pour la formation du phénobarbital dont vous représenterez la structure.