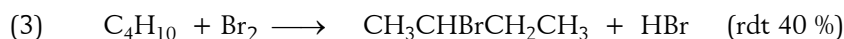
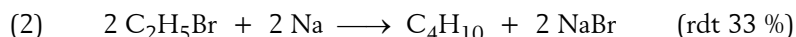
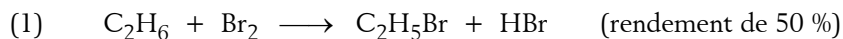


**Exercice I-1**

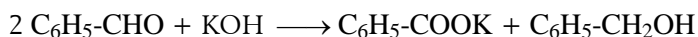
Lors de la préparation du cyclohexène à partir du cyclohexanol, 50 g de cyclohexanol fournissent 20 g de cyclohexène. Quel est le rendement en cyclohexène ?

**Exercice I-2**

Dans la série de réactions représentées ci-dessous, on transforme 180 g d'éthane en 2-bromo butane ( $\text{CH}_3\text{CHBrCH}_2\text{CH}_3$ ). Combien de 2-bromo butane obtiendra-t-on? Calculer le rendement global de cette transformation.

**Exercice I-3**

On prépare de l'alcool benzylique ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{OH}$ ) par réaction de 42 g de benzaldéhyde ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHO}$ ) avec 35 g d'hydroxyde de potassium selon la réaction suivante :



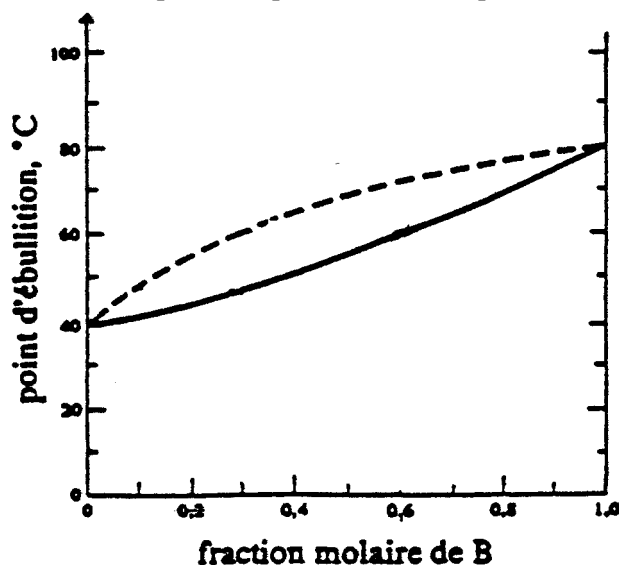
On obtient 22 g de produit brut qui, après distillation, donne 12 g de produit purifié.

- Calculer la quantité molaire des réactifs et du produit purifié.
- Calculer le rendement de cette synthèse.

**Exercice I-4**

La figure ci-dessous représente la courbe des points d'ébullition d'un mélange binaire idéal de liquides A et B.

- Quel est le point d'ébullition d'un liquide contenant 60 % de B ?
- Quelles sont les fractions molaires de A et de B présentes dans la vapeur en équilibre avec le liquide contenant 60 % de B ?
- Si l'on condense la vapeur de b) sous forme de liquide, quelle sera sa composition ?
- Quelle est la composition de la vapeur en équilibre avec le liquide condensé en c) ?



**Exercice I-5**

Les excédents vinicoles sont distillés dans le but de recueillir l'éthanol. Par distillation directe du vin, on recueille l'azéotrope à 95,6% d'éthanol et 4,4 % d'eau ("alcool à 95 ") de point d'ébullition 78,0°C. Sachant qu'il existe un azéotrope ternaire benzène-éthanol-eau (74-18,5-7,5%) de point d'ébullition 64,6°C, proposer une méthode permettant de préparer de l'éthanol absolu à partir " d'alcool à 95 ".

Calculer le volume d'éthanol pur que l'on peut obtenir, par cette méthode, en distillant 100 cm<sup>3</sup> " d'alcool à 95 ". (Température d'ébullition de l'éthanol : 78,5°C.)

**Exercice I-6**

Un composé organique **X** est soluble dans l'eau et dans l'éther.

- On dispose de 20 ml d'une solution aqueuse contenant 6,0 g de **X**. En utilisant 10 ml d'éther on extrait 4,0 g de **X**. Quel est le coefficient de partage  $K_P$  de **X** entre l'éther et l'eau ?
- Quelle quantité de **X** peut-on extraire de 20 ml d'une solution aqueuse contenant 6,0 g de **X** par :
  - 20 ml d'éther ?
  - Deux extractions successives avec 10 ml d'éther chacune ?

**Exercice I-7**

On veut déterminer la valeur du coefficient de partage de l'acide succinique (H<sub>2</sub>A) entre l'éther et l'eau. Pour cela, on agite dans une ampoule à décanter 70 cm<sup>3</sup> d'une solution aqueuse d'acide succinique de concentration **C** avec 100 cm<sup>3</sup> d'une solution d'éther. On sépare les deux phases et on dose chaque phase avec une solution aqueuse de soude (NaOH) à 0,4 mole/L :

20 cm<sup>3</sup> de la phase aqueuse sont neutralisés par 21 cm<sup>3</sup> de NaOH

50 cm<sup>3</sup> de la phase étherée sont neutralisés par 6,9 cm<sup>3</sup> de NaOH.

- Calculer la valeur du coefficient de partage de l'acide succinique entre l'éther et l'eau.
- Calculer la concentration **C** de la solution d'acide succinique initiale.

**Exercice I-8**

On cherche à déterminer par chromatographie en phase gazeuse (C.P.G.) la quantité d'acétone (CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) contenu dans le sang d'un patient. Le sang ne pouvant être injecté directement dans le chromatographe il est nécessaire de procéder en deux temps : extraction de l'acétone par un solvant organique puis dosage de la phase organique. On procède de la façon :

- Extraction de l'acétone

Pour extraire l'acétone, on agite un échantillon de 5 ml de sang avec 10 ml de trichlorométhane (CHCl<sub>3</sub>), solvant non miscible à l'eau, et on recueille la phase organique (**P**).

$$K_P = \frac{[\text{Acétone}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{Acétone}]_{\text{sang}}} = 7$$

- Dosage de l'acétone

L'acétone contenu dans la phase organique (**P**) est dosé par C.P.G. en utilisant la méthode de l'étalon interne. On réalise la courbe d'étalonnage à partir d'une solution mère d'acétone 5.10<sup>-4</sup> mole/l dans le CHCl<sub>3</sub> et d'éthanol (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH) comme étalon interne. On prépare dans des fioles de 10 ml, 5 solutions contenant 0,5 ml, 1 ml, 1,5 ml, 2 ml et 2,5 ml de solution mère d'acétone. Dans chaque fiole on introduit 1 ml de la solution d'éthanol et on complète à 10 ml avec CHCl<sub>3</sub>.

On injecte ensuite, à l'aide d'une seringue, 0,2 µl de chaque solution dans le chromatographe. On obtient les résultats suivants :

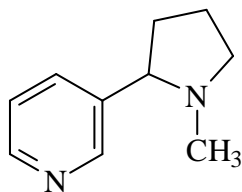
N° solution	aire pic acétone	aire pic éthanol
1	1,81	15,6
2	3,30	14,2
3	4,57	13,1
4	6,46	13,9
5	8,60	14,8

On dilue ensuite la solution (**P**) d'un facteur 10 en suivant le même protocole que pour les solutions étalons. On injecte 0,2  $\mu$ l de la solution ainsi préparée : l'aire du pic d'acétone est de 4,20 et l'aire du pic d'éthanol de 14,5.

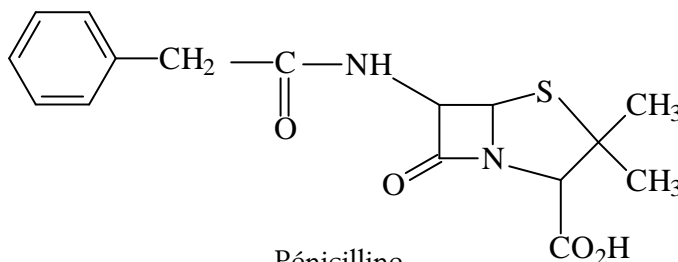
Tracer la courbe d'étalonnage et déterminer la concentration (en mg/l) d'acétone dans le sang analysé.

**Exercice II-1**

Déterminer la composition (% massique de chaque élément) des deux substances suivantes :



Nicotine (tabac)



Pénicilline

**Exercice II-2**

Quelle est la formule brute d'un hydrocarbure de composition : C = 85,63 % et H = 14,37 % ?  
A quelle classe d'hydrocarbures appartient-il ?

**Exercice II-3**

L'analyse élémentaire d'un composé de masse molaire 129 a révélé qu'il contenait 83,7% de carbone, 5,4% d'hydrogène et 10,8% d'azote. Déterminer la formule brute de ce composé.  
Donner deux formules développées possibles.

**Exercice II-4**

Le point de fusion d'une solution déterminé par la dissolution de 0,512 g d'une substance **A** dans 8,03 g de naphthalène est égale à 75,2 °C. Quelle est la masse molaire de **A** ?

Le point de fusion du naphthalène pur est égal à 80,6 °C et sa constante cryoscopique est de 6,8 °C.kg/mol.

**Exercice II-5**

L'analyse d'une substance organique **A** a donné les résultats suivants :

- Une solution contenant 1,3 g de **A** dans 100 g de benzène congèle à 4,41 °C.  
Température de congélation du benzène : 5,50 °C.  
Constante cryoscopique du benzène : 5,12 °C.kg/mol.
- L'analyse élémentaire effectuée sur 0,535 g de **A** a donné :
  - masse de CO<sub>2</sub> : 0,772 g
  - masse d'eau : 0,552 g
  - volume de di-azote (N<sub>2</sub>) : 110 cm<sup>3</sup> (mesuré à 25 °C sous une pression de 1010 hPa.  
Tension de vapeur de l'eau : 22,9 hPa)

Déterminer la formule brute de **A** et proposer une formule développée sachant que ce composé est optiquement actif.

**Exercice II-6**

Un composé organique contient 64,86% de carbone et 13,51% d'hydrogène. Une solution de 25 g de benzène contenant 80 mg de ce composé congèle à 5,28°C.

Température de congélation du benzène pur : 5,50 °C.

Constante cryoscopique du benzène : 5,12 °C.kg/mol.

- Donner la formule de ce composé
- Donner toutes les formules développées possibles en indiquant le nom de chaque composé.

**Exercice II-7**

L'analyse élémentaire des composés suivants a révélé leurs teneurs en carbone, hydrogène, oxygène et azote. Déterminer pour chacun d'eux la formule brute et proposer une (ou plusieurs) formule développée possible.

N° composé	masse molaire	% carbone	% hydrogène	% azote
1	44	54,5	9,1	
2*	95	75,8	9,5	14,7
3	108	66,7	7,4	25,9
4	129	83,7	5,4	10,8

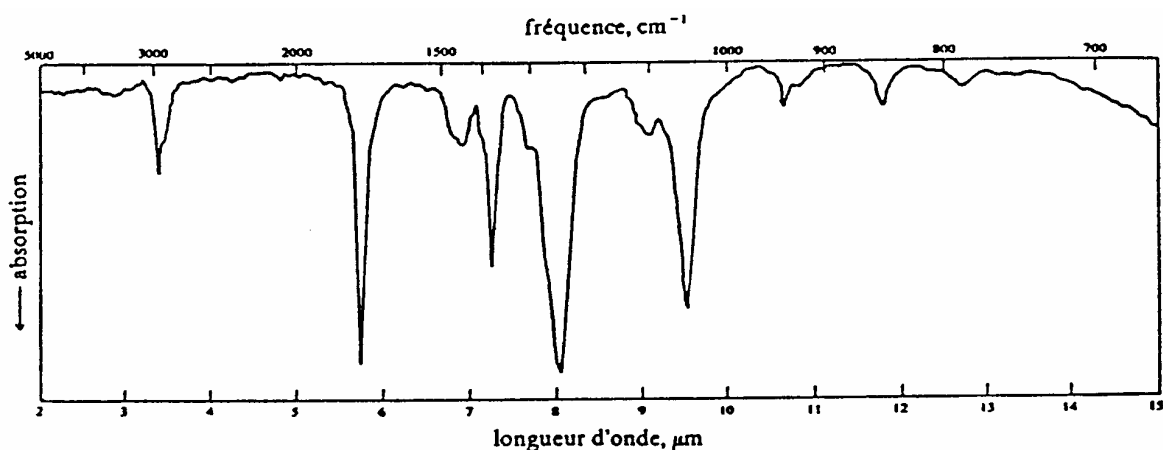
\*Pour le composé 2, on se limitera aux formules symétriques.

**Exercice II-8**

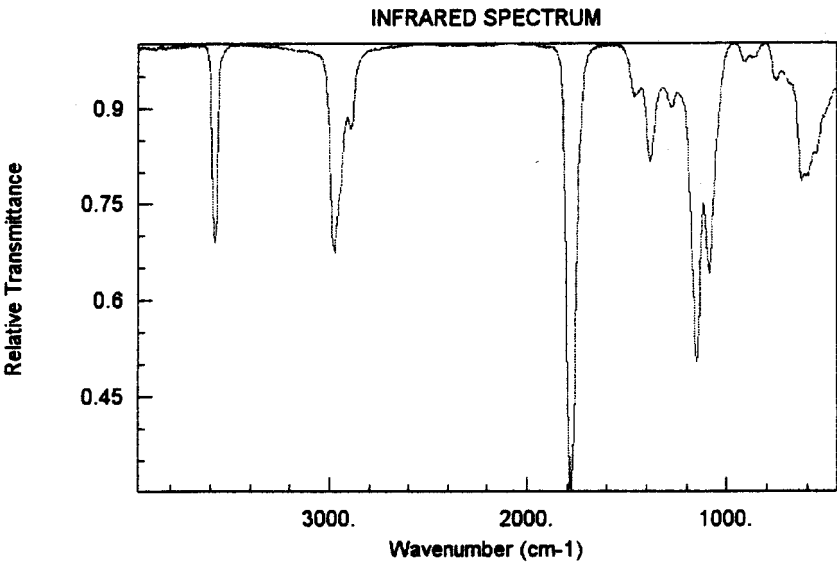
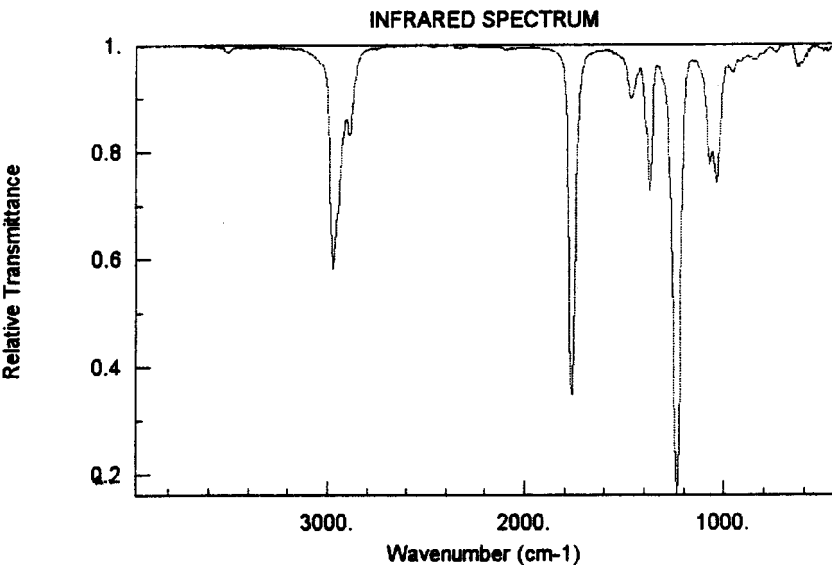
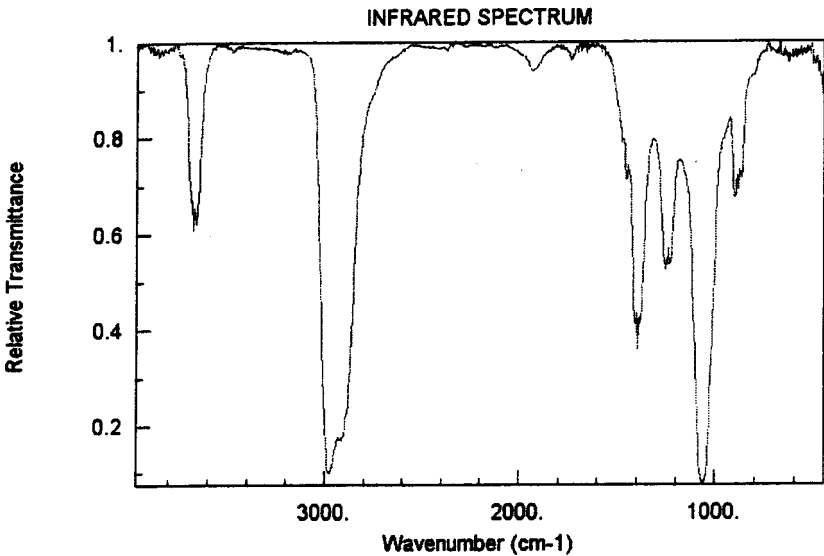
Indiquez les principales bandes que l'on peut observer dans le spectre IR du propanal .

**Exercice II-9**

Attribuez les différentes bandes du spectre IR de l'acétate d'éthyle.

**Exercice II-10**

Le butanoate d'éthyle a été synthétisé à partir de l'acide butanoïque et de l'éthanol. On a effectué le spectre IR de ces trois composés. Attribuez un spectre IR à chacun des composés en indiquant les bandes qui ont permis de faire les attributions.



**Exercice III-1**

Dans les composés suivants, indiquez la polarisation des liaisons entre le carbone et l'hétéroatome auquel il est lié :

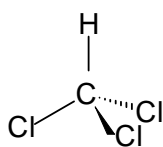
- a)  $\text{H}_3\text{C}-\text{OH}$       b)  $\text{HC}\equiv\text{C}-\text{Na}$       c)  $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2$
- d)  $\text{H}_3\text{C}-\text{Mg}-\text{CH}_3$       e)  $\text{H}_3\text{C}-\text{Cl}$

**Exercice III-2**

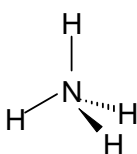
Il existe trois dichlorobenzène de moment dipolaire : 0 - 1,26 D et 2,33 D. Par un raisonnement qualitatif, pouvez-vous attribuer à chaque isomère son moment dipolaire.

**Exercice III-3**

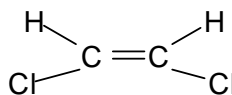
Le moment dipolaire des molécules ou ions suivants est-il nul ou non nul , dans le second cas, comment est-il orienté ?



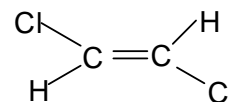
(a)



(b)



(c)



(d)

**Exercice III-4**

A partir de leur structure électronique, attribuez à chaque molécule son point d'ébullition.

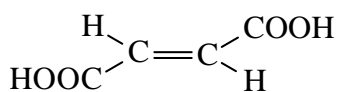
Molécules	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{Cl}$	$\text{CH}_3-\text{CH}_3$	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	$\text{CH}_3-\text{COOH}$	$\text{CH}_3-\text{O}-\text{CH}_3$
Point d'ébullition	- 88,5°C	- 24°C	+ 13,1°C	+ 78,3°C	+ 118,1°C

**Exercice III-5**

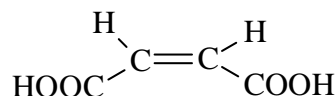
La force du caractère acide des acides organiques  $\text{R}-\text{COOH}$  est due à la plus ou moins grande facilité avec laquelle l'hydrogène du groupe fonctionnel peut se séparer de la molécule, sous forme de l'ion  $\text{H}^+$ , à la suite de l'ionisation de la liaison  $\text{O}-\text{H}$ . Comment expliquer que l'acide monochloracétique  $\text{ClCH}_2-\text{COOH}$  est plus fort que l'acide acétique  $\text{CH}_3-\text{COOH}$  ? Peut-on sur la même base de raisonnement, prévoir si l'acide propionique  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{COOH}$  est plus ou moins fort que l'acide acétique ?

**Exercice III-6**

L'acide fumarique (A) a un point de fusion de 300 °C, l'acide maléique (B) a un point de fusion de 136 °C. Expliquer l'origine de cette différence.



A



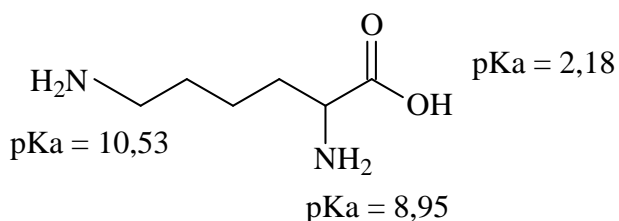
B

**Exercice III-7**

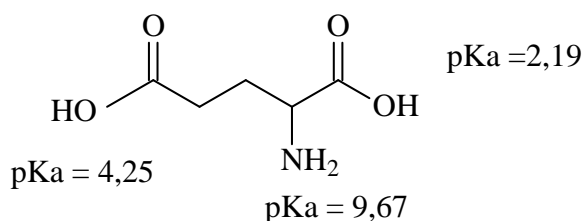
Les valeurs des pKa de l'acide éthanoïque et de l'éthylamine (H<sub>2</sub>N-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>) sont respectivement de 4,75 et 10,70.

Interprétez les valeurs des pKa des deux molécules suivantes par rapport à l'acide éthanoïque et à l'éthylamine:

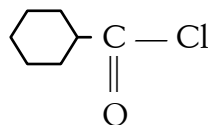
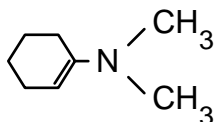
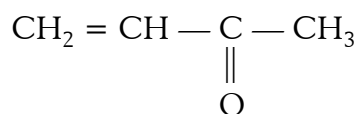
- acide (D) 2,6-diaminohexanoïque [D-lysine]



- acide (D) 2-aminopentane-1,5-dioïque [acide glutamique]

**Exercice III-8**

Parmi les molécules suivantes, indiquer celles pour lesquelles on peut écrire des formes limites mésomères. Justifier votre réponse en écrivant les formules limites.

**Exercice III-9**

En écrivant les formes mésomères de l'urée,  $\text{NH}_2 \text{---} \text{C}(=\text{O}) \text{---} \text{NH}_2$ , expliquer les deux points suivants :

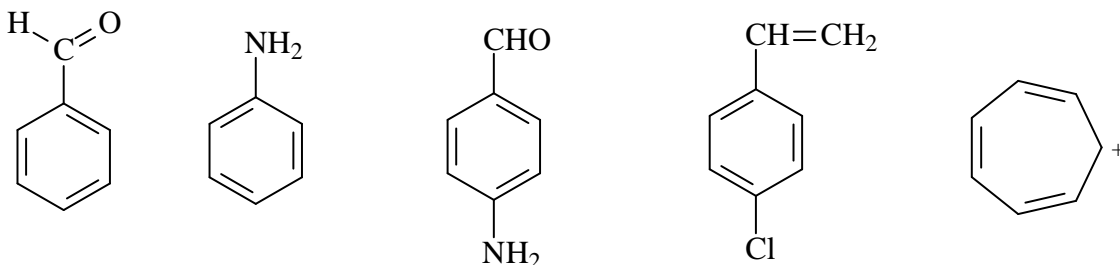
a) La distance C-O qui est 1,25 nm est comprise entre 1,21 nm (longueur dans les cétones) et 1,43 nm (longueur dans les alcools)



b) La distance C-N qui vaut 1,37 nm est comprise entre 1,47 nm (C-N dans la triméthylamine) et 1,18 nm (C-N dans la méthylcarbylamine  $\text{CH}_3\text{-N}=\text{C}$ ).

### Exercice III-10

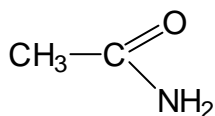
Indiquer le signe et la position des charges qui résultent de l'effet mésomère dans les molécules suivantes :



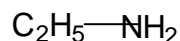
### Exercice III-11

Le caractère basique des molécules azotées est caractérisé par la présence sur l'azote d'un doublet disponible pour une réaction acido-basique.

Expliquer grâce aux effets électroniques que les amides sont moins basiques que les amines. Écrire les équilibres acido-basiques correspondants.



acétamide  
pKa = - 0,5



éthylamine  
pKa = 10,8

*NB : Le site de protonation des amides est l'oxygène.*

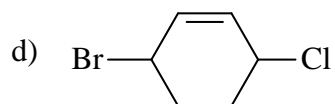
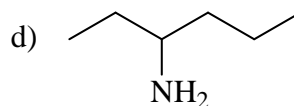
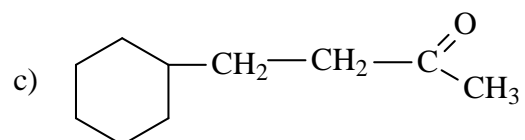
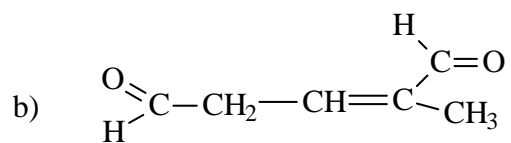
### Exercice III-12

Dessiner les formules semi-développées des molécules suivantes :

- 3-éthyl-4-méthylhexane
- 5-éthyl-2-méthylhept-3-yne
- éthylamine
- 3-éthyl-5-hydroxyheptan-4-one
- acide 3-éthylbut-3-énoïque

**Exercice III-13**

Donner le nom des molécules suivantes :

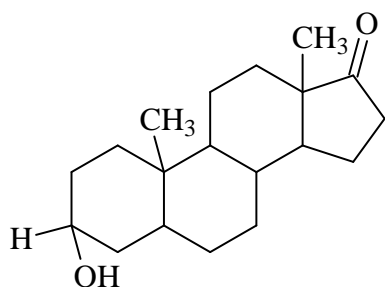


**Exercice IV-1**

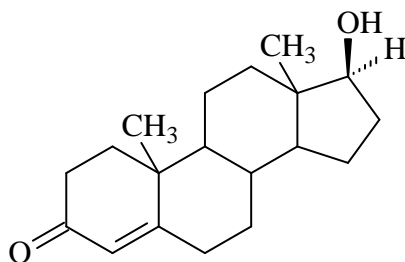
Donner les différents isomères de constitution  $C_4H_8O$ . Indiquer la famille à laquelle appartient chaque isomère.

**Exercice IV-2**

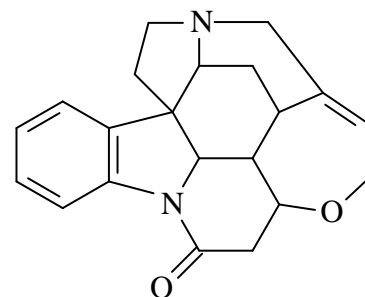
Marquer d'un astérisque les carbones asymétriques des deux substances ci-dessous. Combien peut-il exister d'isomères de chacune de ces deux substances ?



Androstérone



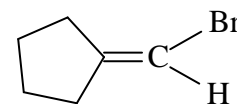
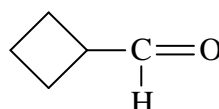
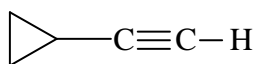
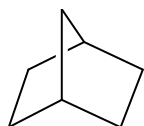
Testostérone



Strychnine

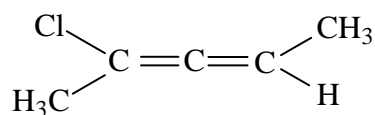
**Exercice IV-3**

A température ordinaire, indiquez quelle(s) molécule(s) peut(peuvent) présenter plusieurs conformations :

**Exercice IV-4**

La molécule d'allène  $H_2C=C=CH_2$  est linéaire. Précisez l'état d'hybridation de chaque carbone et expliquez la formation des liaisons dans cette molécule.

Expliquez la chiralité de la molécule suivante et indiquez le nombre de stéréo-isomères :

**Exercice IV-5**

Dessiner, en projection de Newman, une conformation des composés suivants :

a) 2-amino-1,2-dichloro-1-phényl-éthane

b) acide 2-amino-3-hydroxy-propanoïque

**Exercice IV-6**

Dans le but de déterminer la concentration d'une solution de saccharose, on a mesuré son pouvoir rotatoire dans une cuve de 15 cm. On observe une déviation de  $+19,95^\circ$ . Quelle est la concentration de cette solution, sachant qu'une solution de saccharose à 100 g/l donne une déviation de  $+6,65^\circ$  avec une cuve de 10 cm (pour les mêmes conditions de température et de longueur d'onde).

Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose.

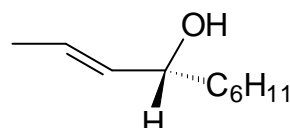
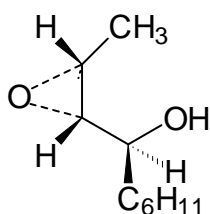
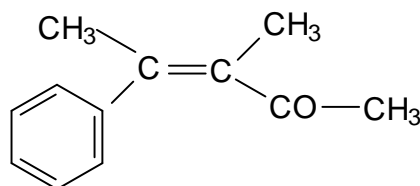
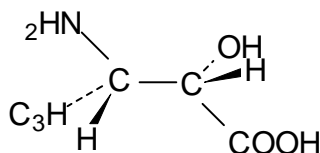
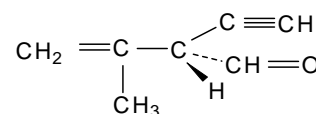
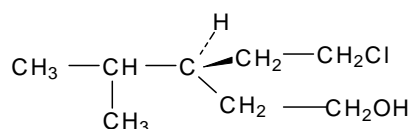
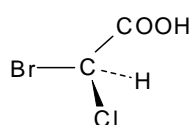
Comment peut-on s'assurer qu'une valeur de  $+60^\circ$  n'est pas en fait une rotation lévogyre de  $-300^\circ$  ?

**Exercice IV-7**

L'épinéphrine naturelle (adrénaline),  $[\alpha]_D^{25} = -50^\circ$ , est utilisée en pharmacie. Son énantiomère est au contraire toxique. Un pharmacien possède une solution contenant 1 g d'épinéphrine dans 20 ml de liquide, mais la pureté optique n'est pas spécifiée. Il place cette solution dans un tube polarimétrique de 10 cm et lit une déviation de  $-2,0^\circ$ . Calculer la pureté optique de cette solution. (pourcentage de chaque stéréoisomère)

**Exercice IV-8**

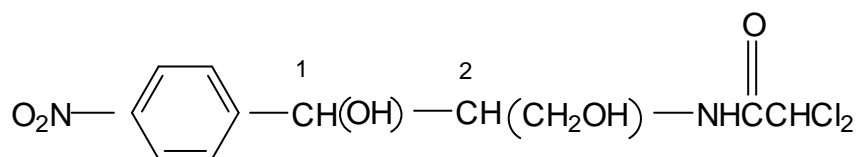
Indiquer dans quelle configuration (R, S, E, Z) se trouvent les molécules suivantes :



$\text{C}_6\text{H}_{11}$  = groupe cyclohexyle

**Exercice IV-9**

Le *chloramphénicol* est un antibiotique dont la formule est la suivante :

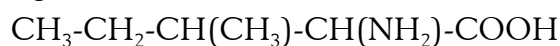


Le stéréo-isomère (R,R) est l'antibiotique le plus actif, beaucoup plus que son diastéréoisomère dont la configuration en C<sub>2</sub> est S, tandis que leurs énantiomères sont totalement inactifs.

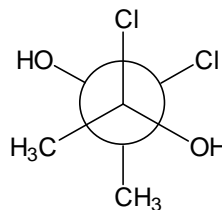
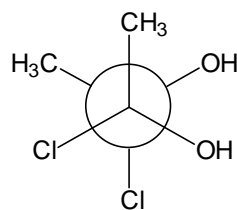
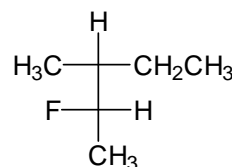
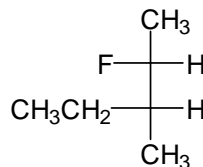
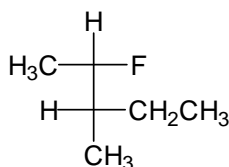
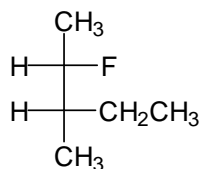
Écrire, en représentation de Fischer, les quatre structures. Préciser, pour chaque structure, la configuration absolue de chaque carbone chiral.

**Exercice IV-10**

Combien existe-t-il de stéréo-isomères pour l'isoleucine ? Écrivez-les en projection de Fischer, indiquer les configurations absolues.

**Exercice IV-11**

Quelles sont les relations stéréochimiques (identiques, énantiomères, diastéréoisomères) des 4 molécules suivantes ?

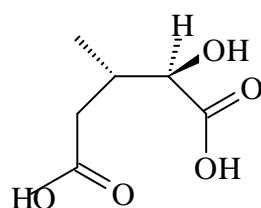
**Exercice IV-12**

Représenter en projection de Fischer l'acide tétrahydroxy 2(R),3(S),4(R),5(S) hexandioïque ou acide mucique.

**Exercice IV-13**

On considère l'acide isocitrique :  $\text{HO}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CH}(\text{CO}_2\text{H})\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$ .

1. Combien de stéréoisomères correspondent à cette constitution moléculaire ? Pour chacun d'eux préciser la configuration sans représentation.
2. Dessiner en représentation de Fischer le stéréoisomère  $A_1$  de configuration  $2R,3S$  en plaçant le carbone 5 au sommet de l'axe vertical. D'après sa configuration peut-on prévoir le pouvoir rotatoire de  $A_1$ .
3. Représenter en Fischer l'énantiomère de  $A_1$ , un diastéréoisomère de  $A_1$ . Représenter  $A_1$  en projective en conservant le composé sous la même configuration et en complétant l'enchaînement ci-après. Pourquoi cette représentation est-elle privilégiée ?



4. L'acide en position 1 sera-t-il plus fort ou plus faible que l'acide en position 5 ? Justifier.
5. La déshydratation de l'acide A précédent conduit à deux stéréoisomères éthyléniques  $B_1$  et  $B_2$ . Représenter ces deux stéréoisomères en précisant leur configuration.

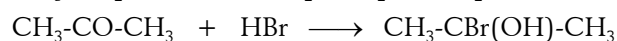
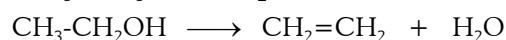
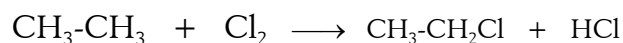
**Exercice V-1**

Quels sont dans la liste suivante, les réactifs électrophiles et les réactifs nucléophiles ?

$\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HO}^-$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{BH}_3$ ,  $\text{ROH}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_3\text{Li}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_3$

**Exercice V-2**

A partir des énergies de liaison, indiquer si ces réactions sont possibles :



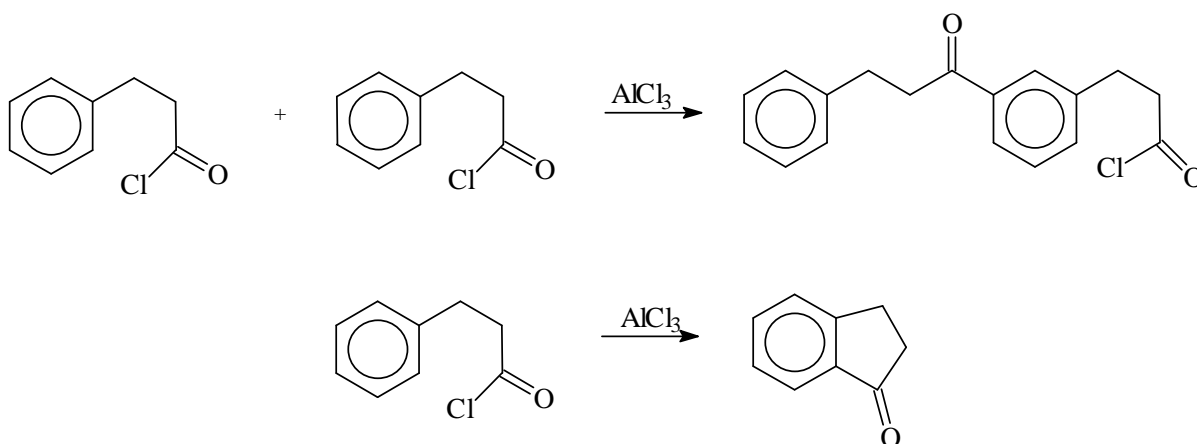
Liaison	H - H	H - Cl	H - Br	H - I	Cl - Cl	Br - Br	I - I
$\Delta_r H^0$	435	431	368	297	243	192	151
Liaison	C - H	O - H	N - H	S - H	C - C	C - O	C - N
$\Delta_r H^0$	395	430	375	345	350	370	300
Liaison	C - Cl	C - Br	C - I	C = C	C = O	C = C	C = N
$\Delta_r H^0$	340	280	220	610	740	835	850

Energies de liaison à 298 K en kJ/mol.

**Exercice V-3**

La molécule suivante peut donner deux réactions de condensation :

- condensation entre deux molécules (réaction intermoléculaire)
- condensation sur elle-même (réaction intramoléculaire)



En vous appuyant sur les variations d'enthalpie et d'entropie, indiquer quelle réaction sera favorisée.

**Exercice V-4**

On considère le 2-chloro-3-phénylbutane.

- 1) Notez les deux carbones asymétriques.
- 2) On traite le stéréoisomère 2S,3S par de l'hydroxyde de sodium dilué dans un solvant aprotique polaire ; on observe une substitution nucléophile d'ordre 2, menant à un composé **A**.

Quand le stéréoisomère 2S,3S est traité par de l'hydroxyde de sodium concentré en milieu très peu polaire, on observe essentiellement une élimination d'ordre 2, menant à un composé **B**.

Dessinez en projection de Fischer (carbone 1 au dessus) :

- le (2S,3S) 2-chloro-3-phénylbutane
- le composé **A**

Dessinez en formule semi-développée, le composé **B** et précisez s'il s'agit du stéréoisomère Z ou E. Expliquez pourquoi la réaction d'élimination est favorisée par rapport à la substitution dans le second cas.



**Exercice VI-1**

La combustion complète de 25 ml d'un mélange de propane et d'éthane a donné 60 ml de gaz carbonique (volumes mesurés dans les mêmes conditions). Quelle est la composition volumique du mélange à l'origine ?

**Exercice VI-2**

2,055 g d'un monobromoalcane A sont traités par un excès de magnésium dans l'éther anhydre et le produit résultant est additionné d'eau. On obtient ainsi 252 ml (mesurés dans les conditions normales de température et de pression) d'un gaz B, le rendement global des opérations étant 75 %. A ne présente pas l'isomérisie optique et, après action du brome sur A, on obtient un mélange de quatre dérivés dibromés isomères. Indiquer la (ou les) formule(s) structurale(s) possible(s) pour A.

**Exercice VI-3**

On étudie la réaction de mono-chloration du 2-méthyl-pentane.

1°) Indiquer le mécanisme de cette réaction.

2°) Dans l'hypothèse où n'importe quel atome d'hydrogène a la même possibilité d'être substitué par un atome de chlore, déterminer le pourcentage de chaque isomère que l'on peut obtenir.

3°) En fait, des études cinétiques, réalisées à 300°C, ont montré que la substitution des différents H se faisait à des vitesses différentes. Les vitesses suivantes ont été obtenues :

H primaire	=	1
H secondaire	=	3,25
H tertiaire	=	4,43

Calculer la composition du mélange des différents dérivés monochlorés obtenus dans ces conditions.

**Exercice VI-4**

Par hydrogénation catalytique, un hydrocarbure A, de formule brute  $C_{10}H_{16}$ , absorbe deux moles de dihydrogène par mole.

Le traitement de A par l'ozone suivi de l'action du zinc dans l'eau fournit une mole de propanone et une mole de 5-méthyl-2-cétohexanedial. Indiquer la ou les structure(s) possibles de A.

**Exercice VI-5**

L'isoprène (2-méthyl-buta-1,3-diène) est un diène conjugué, dont la séquence constitue le squelette de nombreux produits naturels (vitamine A et K, etc.). C'est aussi une matière de base de l'industrie des caoutchoucs synthétiques.

1. Indiquer les formes limites mésomères de l'isoprène.
2. L'addition d'une mole de HCl sur l'isoprène conduit principalement à un mélange de deux isomères A et B ( $C_5H_9Cl$ ).

Déduire les formules de **A** et **B** sachant que la coupure oxydante par le permanganate de potassium conduit dans le cas de **A** à un mélange de propanone et d'acide 2-chloro-éthanoïque et pour **B** à un dégagement de  $\text{CO}_2$  et à la formation d'acide 2-méthyl-2-chloro-propanoïque. (La même coupure oxydante par l'ozone en milieu réducteur conduit pour **A** à la formation de propanone et de chloro-éthanal et pour **B** à la formation de méthanal et de 2-chloro-2-méthyl-propanal). Déduire de ce résultat le mécanisme d'addition de  $\text{HCl}$  sur l'isoprène

### Exercice VI-6

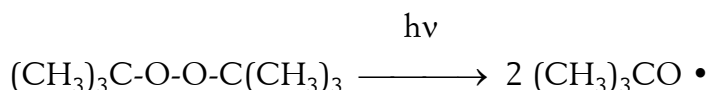
Un composé **A** a été obtenu par condensation, selon Diels Alder, du cyclopentadiène et de l'éthylène. Ecrire la réaction.

### Exercice VI-7

- Le 4-vinyl-1-cyclohexène peut-être obtenu par dimérisation du 1,3-butadiène. Ecrire l'équation.
- Quels produits peut-on espérer obtenir par dimérisation de l'isoprène (2-méthyl-buta-1,3-diène) ?

### Exercice VI-8

Le peroxyde de tert-butyle est une source de radicaux libres :



A un mélange de 2-méthyl-propane et de tétrachlorométhane on ajoute une petite quantité de peroxyde de tert-butyle. Il y a alors formation de 2-chloro-2-méthyl-propane et de trichlorométhane. On isole également un peu de 2-méthyl-2-propanol.

Donner toutes les étapes d'un mécanisme possible pour cette réaction.

### Exercice VI-9

On fait réagir du chlorure d'acétyle ( $\text{CH}_3\text{COCl}$ ) sur du benzène, en présence de  $\text{AlCl}_3$ .

- Indiquer le mécanisme de la réaction et le produit obtenu (**A**).
- Ce produit (**A**) est ensuite réduit en présence de zinc amalgamé pour donner un composé (**B**) de formule brute  $\text{C}_8\text{H}_8$ .  
Quel composé obtient-on ?  
Proposer une autre voie de préparation pour ce composé (**B**).
- Quel polymère obtient-on par poly-addition de (**B**) ?

### Exercice VI-10

On donne du benzène et tous les composés minéraux nécessaires. Indiquer une synthèse possible du p-bromo nitro benzène.

**Exercice VI-11**

On veut préparer du monoéthylbenzène à l'état le plus pur possible. Quelle réaction va-t-on mettre en œuvre sachant que l'on dispose de divers produits minéraux :  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{HCl}$  et des produits organiques suivants : bromure d'éthyle, chlorure d'éthanoyle et benzène. Justifiez votre réponse.

**Exercice VI-12**

Le polystyrène, polymère du styrène ( $\text{C}_8\text{H}_8$ ), peut conduire aux mêmes réactions que le benzène et que l'éthylbenzène, il peut par exemple être acylé par réaction de Friedel et Crafts.

Ecrire la réaction de synthèse de l'acétophénone ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CO-CH}_3$ ) à partir du benzène, puis écrire la réaction de synthèse de la polyvinylacétophénone (ou acétylpolystyrène) à partir du polystyrène. Peut-on obtenir plusieurs isomères de position lors de cette réaction ?

**Exercice VII-1**

Classer les composés halogénés ci-dessous par ordre de réactivité décroissante lors d'une substitution de type  $S_N1$  ou bien de type  $S_N2$ .

(A)  $\text{CH}_3\text{-CHBr-CH}_3$  (B)  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$  (C)  $(\text{CH}_3)_3\text{C-Br}$  (D)  $(\text{CH}_3)_2\text{CBrCH(CH}_3)_2$

**Exercice VII-2**

Les dérivés halogénés  $\text{RX}$  réagissent souvent (substitution, élimination) par l'intermédiaire d'un carbocation  $\text{R}^+$ , particulièrement quand ce dernier est stabilisé par une influence structurale. En ce cas, la réaction est facilitée d'autant plus que le carbocation est stabilisé.

En supposant que les conditions expérimentales (nature du solvant,...) soient effectivement favorables à une réaction en deux étapes avec formation d'un carbocation, quel est dans chaque cas le dérivé halogéné qui réagirait le plus facilement ?

- $(\text{CH}_3)_3\text{CBr}$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Br}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{Cl}$
- $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{Cl}$  et  $\text{CH}_2\text{=CH-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CHCl}$  et  $\text{CH}_3\text{-CH=CH-CH}_2\text{Cl}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH=CHCl}$
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CHCl-CH}_3$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$
- $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{-Cl}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Cl}$
- $\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{Br}$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{Br}$
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{Cl}$  et  $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{Cl}$

**Exercice VII-3**

- On fait réagir de l'acide chlorhydrique en solution aqueuse sur du butan-2-ol dextrogyre. Après 20% de substitution le pouvoir rotatoire apparent a diminué de 25%. Quel est le mécanisme prépondérant pour cette réaction?

(On admettra que le produit formé et l'alcool ont sensiblement le même pouvoir rotatoire spécifique.

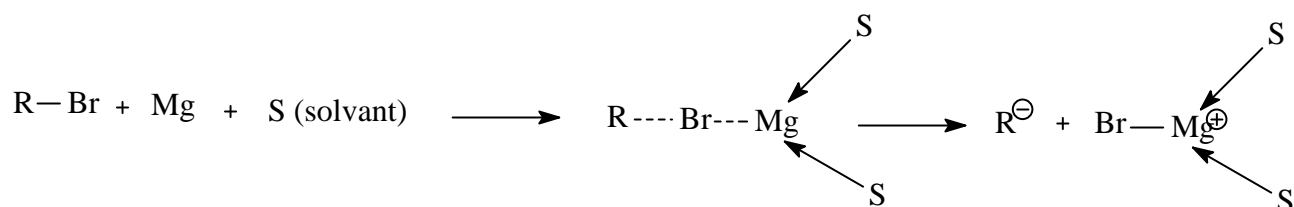
- Quel serait, après 20 % de substitution, l'abaissement du pouvoir rotatoire lors de la réaction de  $\text{HCl}$  sur le 3,3-diméthyl-butan-2-ol lévogyre en admettant que seul intervient le mécanisme le plus probable?

**Exercice VII-4**

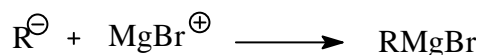
Le MTBE (méthyltertiobutyléther ou méthyl-2-méthylpropyléther), utilisé comme antidétonant dans les hydrocarbures, peut être obtenu par réaction entre un dérivé bromé et un alcoolate. Dans cette réaction, vaut-il mieux utiliser le bromure de méthyle ou le bromure de tertibutyle ? Justifier.

**Exercice VII-5**

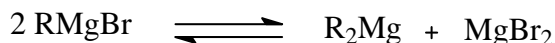
On peut admettre que globalement une des hypothèses de formation d'un dérivé organométallique répond au schéma suivant :



se terminant par :



et éventuellement suivi de l'équilibre de *Schlenk* entre l'organomagnésien mixte et l'organomagnésien symétrique :



Dans cette interprétation le pouvoir solvatant du solvant, en fait sa basicité, permet l'arrachement du métal et l'établissement plus facile de la liaison Br-Mg.

On observe que le bromure de but-2-ényle (bromure de crotyle) et son isomère, le 3-bromobut-1-ène, donnent le même dérivé métallique. Expliquer ce fait à l'aide du mécanisme ci-dessus.

### Exercice VII-6

En utilisant que le propan-2-ol comme seul produit organique, comment peut-on préparer le 2,3-diméthyl-butan-2-ol ?

### Exercice VII-7

- Le phénol, en présence d'une solution aqueuse de soude donne l'espèce chimique **A**, que l'on fait réagir sur le bromure de méthyle. On obtient un produit organique **B** (appelé anisole). Identifiez **A** et **B**, écrivez les réactions.
- Le chlorure d'éthanoyle ( $CH_3-COCl$ ) réagit en présence de chlorure d'aluminium sur l'anisole pour donner deux composés **C** et **D**. Identifier ces composés et les réactions mises en jeu.
- Les dérivés **C** et **D** sont soumis à l'action de l'hydruure de lithium et d'aluminium ( $LiAlH_4$ ). Quelle est la nature de la réaction, quels sont les produits **E** et **F** obtenus ?
- Les composés **E** et **F** subissent une déshydratation, on obtient **G** et **H**. Ecrivez les réactions. Pour des raisons d'encombrement stérique, un seul de ces deux isomères peut être polymérisé, écrivez le motif répétitif du polymère obtenu.

### Exercice VII-8

Dans un réacteur équipé d'une ampoule à brome, d'un agitateur, ainsi que des accessoires nécessaires à une distillation, on place 50 g de propan-1-ol. En trente minutes et sous vive agitation, on ajoute une solution d'acide chromique. On règle le chauffage de façon à ce que le mélange soit en constante ébullition et que le produit formé distille en continu.

- Donnez la nature de la réaction formée
- Quel est le produit formé ?
- Quelle réaction secondaire cherche-t-on à éviter par extraction du produit aussitôt formé ?
- Pourquoi coule-t-on la solution d'acide chromique dans l'alcool et non l'inverse ?

**Exercice VII-9**

- a) Expliquez pourquoi le butan-2-ol optiquement actif se racémise en solution aqueuse acide.
- b) Q'observera-t-on avec le 3-chloro-butan-2-ol (S,S) ?

**Exercice VII-10**

Quatre amines aliphatiques isomères **A**, **B**, **C** et **D** ont pour formule brute  $C_3H_9N$ . **A** et **C**, traitées par le nitrite de sodium en présence d'HCl, donnent un dégagement d'azote et un produit de formule  $C_3H_8O$ ; **D**, dans les mêmes conditions, ne donne pas de composé particulier. Le produit résultant du traitement de **A** par  $NaNO_2$ , passant à  $300^\circ C$  sur du cuivre, donne un produit que l'on peut identifier comme un aldéhyde. Indiquer les formules des quatre amines **A**, **B**, **C** et **D**.

**Exercice VII-11**

Un composé **A** ( $C_5H_{13}N$ ) traité avec un excès d'iodure de méthyle conduit à la formation de **B** ( $C_7H_{18}NI$ ) qui donne en présence d'hydroxyde d'argent **C** ( $C_7H_{19}NO$ ). La décomposition de **C** par la chaleur donne naissance à **D** ( $C_3H_9N$ ) et **E** ( $C_4H_8$ ). L'oxydation de **E** par l'ozone, en présence d'eau, donne un mélange de  $H_2C=O$  et de  $CH_3-CO-CH_3$ .

Proposer une formule structurale probable pour **A**, **B**, **C**, **D** et **E**.

**Exercice VII-12**

On cherche à identifier un composé **A**, liquide, à odeur ammoniacale et à réaction basique.

a) Pour neutraliser 0,100 g de **A**, il faut  $13,7\text{ cm}^3$  d'acide chlorhydrique à 0,1 mole/l. L'analyse élémentaire de **A** donne :

$C\% = 65,70$ ;  $H\% = 14,5$ ;  $N\% = 19,0$

La densité de vapeur de **A** est 2,52.

Quelle est la formule brute de **A** et quelles sont ses formules développées possibles?

b) **A** chauffé en présence d'iodure de méthyle conduit à un mélange d'iodures et principalement à un sel d'ammonium quaternaire.

Comment peut-on séparer ce dernier des autres iodures?

Après purification, l'analyse élémentaire du sel quaternaire donne :

$C\% = 31,4$ ;  $H\% = 7$ ;  $N\% = 6,1$ ;  $I\% = 55,5$

Quelle est la formule brute de l'iodure quaternaire? Quelle est la classe de l'amine **A**?

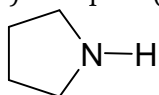
Quelles sont ses formules développées possibles?

Indiquer un autre procédé pour déterminer la classe de l'amine **A**.

c) A partir de l'iodure quaternaire obtenu en b), on prépare l'hydroxyde correspondant. Quel réactif utilise-t-on?

Chauffé vers  $150^\circ C$ , l'hydroxyde se décompose en triméthylamine et un hydrocarbure. Quel est cet hydrocarbure? Quelle(s) structure(s) peut-on proposer pour **A**?

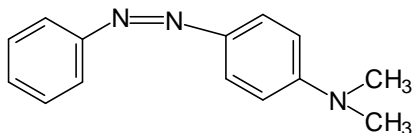
d) Quel(s) composé(s) obtiendrait-on si l'on remplaçait l'amine **A** par la pyrrolidine



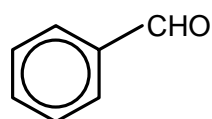
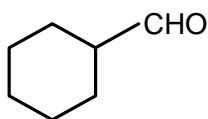
dans les diverses analyses, synthèses et dégradations décrites en a, b et c.

**Exercice VII-13**

Le N,N diméthyl amino azobenzène était utilisé autrefois pour colorer les corps gras comestibles (il a été abandonné car il est fortement cancérigène). Donner la suite de réactions permettant de préparer ce composé à partir du benzène, de la N,N diméthylaniline et de tous les produits minéraux nécessaires.

**Exercice VII-14**

Comparer le comportement en milieu basique des deux aldéhydes :

**Exercice VII-15**

L'aldéhyde cinnamique (**D**) est le principal constituant des essences de cannelle. Sa synthèse a été réalisée pour la première fois par Chiazza en 1856 en condensant l'aldéhyde benzoïque (ou benzaldéhyde, **A**) et l'acétaldéhyde (ou éthanal, **B**). Cette méthode est toujours utilisée. Détailler cette réaction et donner les formules développées de **A**, **B** et **D**.

**Exercice VII-16**

Le 1-méthylcyclohexanol, traité par l'acide sulfurique concentré à 170°C, conduit à un mélange de deux composés organiques **A** et **A'**.

L'ozonolyse de **A**, en présence de zinc et à pH acide, conduit à un seul composé **B** qui possède le même nombre d'atomes de carbone que le 1-méthylcyclohexanol.

Ce composé **B**, en milieu basique, subit une réaction spécifique des composés carbonylés. Avec le composé **B**, cette réaction est intramoléculaire et conduit à la formation de trois composés cycliques différents **C**, **D**, **E**. Ces trois composés ne sont pas des stéréo-isomères les uns des autres.

Donner les formules semi-développées des composés **A**, **A'**, **B**, **C**, **D** et **E**.

**Exercice VII-17**

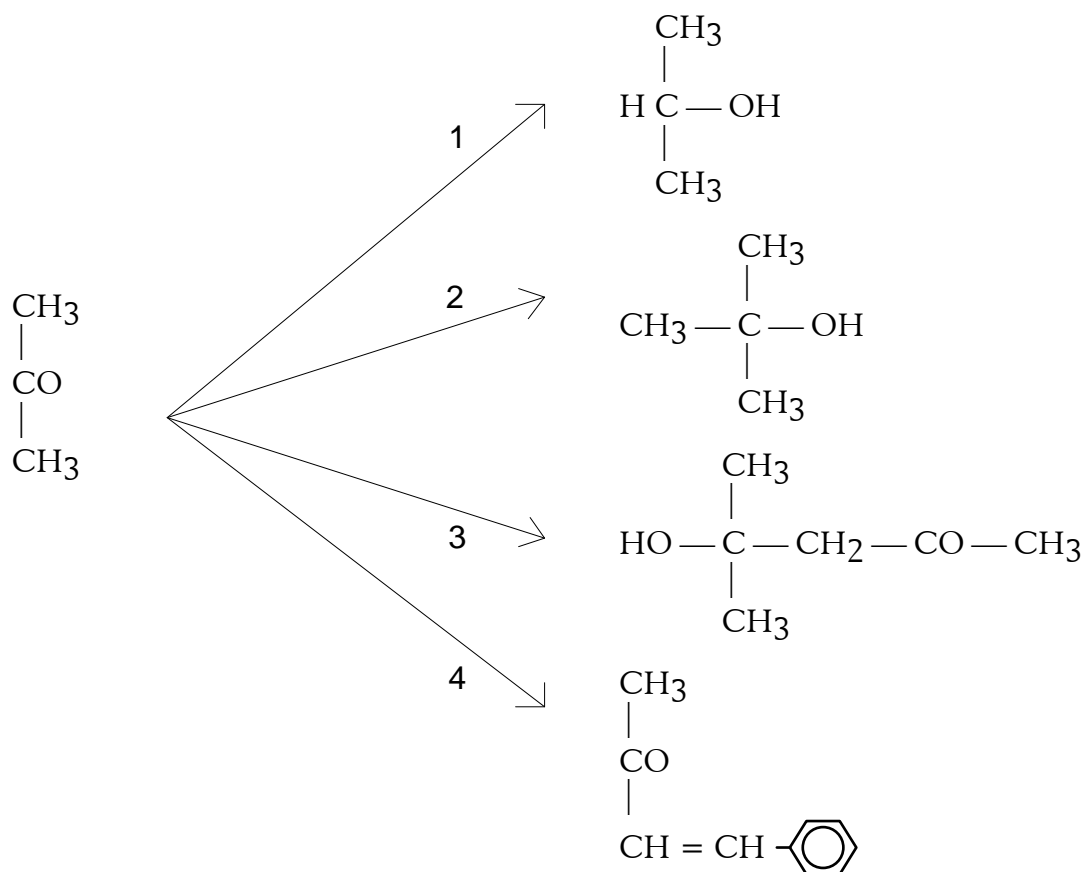
Un hydrocarbure **B** ( $C_7H_{14}$ ) est obtenu par réduction du carbonyle d'une cétone **A** ( $C_7H_{12}O$ ).

Par ozonolyse de **B**, on obtient deux produits : **E** et **F**. L'action de l'hydroxylamine ( $NH_2OH$ ) sur **F** conduit à la formation d'une oxime contenant 19,18 % d'azote. **E** donne par réduction un alcool primaire **G** qui, par déshydratation, conduit à un hydrocarbure **L**. L'oxydation de **L** par une solution de permanganate de potassium donne, entre autres, un composé **M** qui ne réduit pas la liqueur de Fehling.

Indiquer la formule structurale probable de **A**, **B**, **E**, **F**, **G**, **L**, **M**.

### Exercice VII-18

Décrire et commenter les transformations suivantes : nature de la réaction, réactif nécessaire, nombre d'étapes, ...



### Exercice VII-19

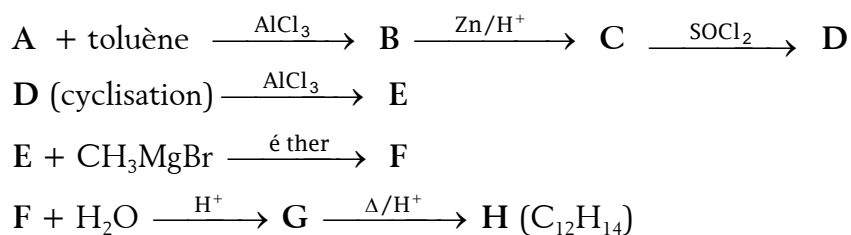
Le diacide  $\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$  peut exister sous deux formes stéréo-isomères. Un des stéréo-isomères, l'acide maléique, donne facilement un anhydride  $\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_3$

1) Quelle est sa représentation spatiale ?

2) L'un des deux isomères a une température de fusion  $T_f = 137^\circ\text{C}$ , et l'autre  $T_f = 286^\circ\text{C}$ . Attribuer à chaque isomère sa température de fusion en expliquant cette différence.

3) L'hydrogénation de l'anhydride maléique donne l'anhydride succinique  $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_3$  (A).

On fait subir au composé A la suite de réactions ci-dessous. Identifier les différents composés.





**Exercice VII-20**

Un composé organique **A** pour formule brute  $C_4H_5N$ .

- 1) Par action de l'hydrogène sous pression et en présence de catalyseur, une mole de **A** absorbe trois moles de  $H_2$  et donne le composé **B**.  
**B** par action de  $NaNO_2$  et  $HCl$  conduit au butan-1-ol.
- 2) Par action de l'hydrogène à pression ordinaire et en présence de catalyseur, une mole de **A** absorbe une mole de réactif et donne **C**. Ce composé **C**, par hydrolyse, conduit à un acide **D** qui donne également le butan-1-ol par réduction.
- 3) **A**, hydrolysé, donne un composé **E** de formule brute  $C_4H_6O_2$ . **E**, soumis à l'ozonolyse, donne d'une part l'acide éthanoïque et d'autre part l'acide oxalique ( $C_2H_2O_4$ ).

Donner les formules des composés **A**, **B**, **C**, **D** et **E**.