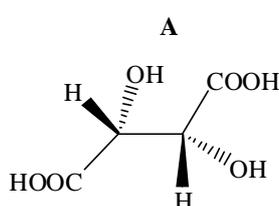


Chimie Organique

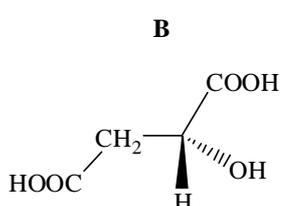
Les 2 exercices sont indépendants (Durée 1 heure)

Exercice 1: Molécules

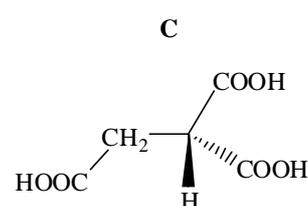
Les structures des 3 acides carboxyliques principaux présents dans le raisin sont représentées ci-dessous :



Acide tartrique

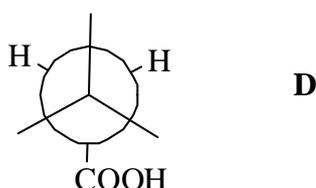


Acide malique

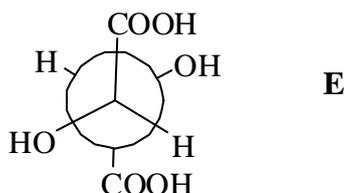


Acide citrique

- 1) Sur chacune de ces structures, indiquer par un astérisque le (ou les) carbone(s) asymétrique(s) et donner la valeur de leur descripteur selon les règles C.I.P. (*R* ou *S*).
- 2) Désigner l'acide malique **B** par sa nomenclature officielle.
- 3) Combien chacun de ces acides possède-t-il de stéréoisomères ? Justifier votre réponse.
- 4) On nomme **D** la molécule énantiomère de **B** ; compléter ci-dessous la représentation de **D** selon Newman :

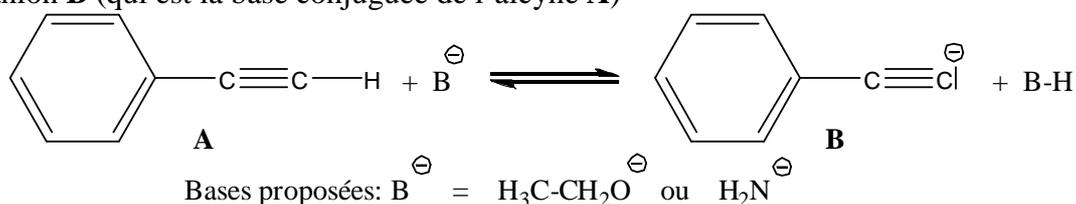


- 5) La molécule **E** représentée ci-dessous selon Newman, est un stéréoisomère de l'acide tartrique **A**.
A et **E** sont-elles images dans un miroir ? En déduire le rapport de stéréoisomérisation qui relie **A** et **E** ?



Exercice 2: Réactivité (les 2 questions sont indépendantes)

1- A l'aide de l'une des bases proposées ci-dessous, on souhaite préparer quantitativement le carbanion **B** (qui est la base conjuguée de l'alcyne **A**)

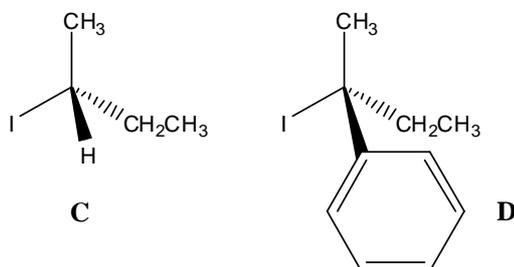


On donne les valeurs de pKa :

acide / base	pKa
A / B	25
$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} / \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{O}^-$	16
$\text{NH}_3 / \text{H}_2\text{N}^-$	30

Quelle base doit-on utiliser pour préparer quantitativement **B**? Justifier votre réponse en discutant le sens du déplacement des équilibres mis en jeu selon que $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{O}^-$ ou H_2N^- est utilisé pour la préparation de **B**.

2- On considère les deux iodures suivants :



a) Ecrire l'équation bilan complète de la réaction de l'iodure **C** avec le carbanion **B** dans les conditions d'une substitution $\text{S}_{\text{N}}2$. Vous donnerez la formule développée du produit obtenu **E**.

b) Représenter le mécanisme de la réaction, en accord avec les données précédentes :

- vous préciserez le sens de polarité de la liaison C-I de **C**
- après avoir identifié l'espèce électrophile et l'espèce nucléophile, vous indiquerez au moyen de flèches courbes les déplacements d'électrons mis en jeu
- vous discuterez l'aspect stéréochimique de la réaction et donnerez la structure spatiale du produit **E** en précisant sa stéréochimie.

c) Dessiner le profil énergétique complet de cette réaction : indiquer sur le schéma s'il y a lieu le(s) intermédiaire(s) de réaction, le(s) état(s) de transition, l'énergie(s) d'activation.

d) Le carbanion **B** réagit, dans les mêmes conditions, sur l'iodure **D**. L'étude cinétique montre, cette fois-ci, que la réaction se déroule conformément à la loi de vitesse $v = k [\text{D}]$. Justifiez la différence de réactivité observée entre **C** et **D**.

Chimie inorganique

(Durée 1 heure)

Important. Toute réponse non justifiée ne sera pas prise en compte. Il sera également tenu compte de la présentation et de la clarté des réponses.

I. Structures de composés ioniques et Energie réticulaire.

La structure fluorine de CaF_2 à l'état solide est de type cubique à faces centrées en Ca^{2+} où les anions F^- occupent tous les sites tétraédriques.

1. Faire un schéma clair représentant 1 maille de la structure de fluorine. Quelle est la coordinence de F^- dans ce réseau ionique ?
2. Déterminer les distances les plus courtes entre cations, entre anions et entre anions/cations.
3. En déduire le rayon du fluor.
4. Calculer la compacité de la fluorine CaF_2 (noter que les nombres d'anions et de cations par maille élémentaire ne sont pas identiques).
5. L'enthalpie de formation du solide de type fluorine est de $-1219.6 \text{ kJ.mol}^{-1}$, à partir de Ca(s) et $\text{F}_2(\text{g})$. Tracer le cycle de Born-Haber et déterminer l'énergie réticulaire de formation de la fluorine.

Données : $a = 536,3 \text{ pm}$

Enthalpie standard d'ionisation du calcium = $+1731 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Affinité électronique du fluor = $-327,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de sublimation du calcium = $+179,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Enthalpie standard de dissociation du difluor = $+139 \text{ kJ.mol}^{-1}$

II. Diagramme de phase.

Le diagramme d'équilibre solide/liquide du cuivre et de l'argent est représenté au verso.

1. Indiquer les phases en présences dans les six domaines.
2. Définir le point d'intersection de l'isotherme à $T = 780^\circ\text{C}$ et $X_{\text{Cu}} = 40\% \text{ mol}$.
3. Donner l'allure des courbes de refroidissement des alliages contenant 10% ; 25% et 40% mol de cuivre. Indiquer les températures de début et fin de solidification ainsi que la nature des phases en présence dans les différentes parties.
4. On fait fondre 50g d'un alliage renfermant 80% atomique de cuivre et on le laisse refroidir. A 850°C , quelle sont les masses des phases en présence ? Préciser les masses de cuivre dans chacune des phases.

Masses molaires (g.mol^{-1}) : $\text{Ag} = 108$; $\text{Cu} = 63,5$.

