



Concours d'accès a la formation de 3<sup>ème</sup> cycle LMD  
Intitulé du Doctorat : Chimie  
Spécialités : Chimie Organique

Epreuve N° 1 : Chimie Générale

Durée : 01h30 min

Coefficient : 1

Sujet 2

Exercice 1 : (5 points)

Donner la formule développée des molécules et ions ci-dessous en indiquant :

- Les liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  des liaisons et la répartition des charges partielles :

$C_2H_5Br$  ;  $C_2H_5Na$  ;  $C_2H_3N$  ;  $CH_2O$ .

- Préciser l'état d'hybridation des atomes de carbone, d'oxygène et de l'azote dans ces composés.

On donne : N (Z=7), C (Z=6), Na (Z=11), Br (Z=35)

Exercice 2 : (5 points)

المصدر الأول لمذكرات التخرج في الجزائر

On considère une solution commerciale d'acide sulfurique  $H_2SO_4$  de densité 1,84 et dont le pourcentage en masse est de 95 %. (Masse molaire de  $H_2SO_4 = 98 \text{ g/mol}$ ).

1- Calculer la concentration massique, la molarité et la normalité de la solution commerciale.

2- Quel volume faut-il prélever de la solution commerciale pour préparer 10 litres d'une solution diluée d'acide sulfurique à 0,05N.

3- Calculer le pH de la solution diluée ainsi préparée.

4- On mélange 500 mL d'une solution d'acide sulfurique à 0,025 M et 200 mL d'une solution d'acide sulfurique à  $0,45 \text{ mol.L}^{-1}$ .

Quel est le pH de la solution obtenue ?

Exercice 3 : (6 points)

On considère les complexes octaédriques du cobalt. On donne les valeurs des paramètres P (énergie d'appariement des deux électrons) et  $\Delta_0$  (énergie de dédoublement du champ cristallin),



pour les ions du cobalt et les ligands H<sub>2</sub>O et NH<sub>3</sub>.

Ion	P (cm <sup>-1</sup> )	Ligand	Δ <sub>0</sub> (cm <sup>-1</sup> )
Co <sup>3+</sup>	21000	H <sub>2</sub> O	18200
		NH <sub>3</sub>	22900
Co <sup>2+</sup>	22500	H <sub>2</sub> O	9300
		NH <sub>3</sub>	10100

1-Quelle sont les quarts complexes que l'on peut former tell que la charge de complexe est égale (+2) et (+3) ?

2-Donner la nomenclature de ces complexes

3-Donner la configuration de ces complexes suivant la théorie de champs cristallins

4-Calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin ESCC en fonction de Δ<sub>0</sub>

On donne : Co (Z= 27)

#### Exercice 4 : (4 points)

On donne les valeurs des énergies de liaisons à 298K en kJ. mol<sup>-1</sup>

C-C 342,5 ,

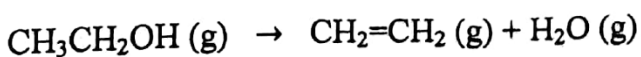
C=C 612,8

C-H 412,3

C-O 356,0

O-H 462,6

Calculer l'enthalpie standard de la réaction:





Concours d'accès à la formation de 3<sup>ème</sup> cycle LMD

Intitulé du Doctorat : Chimie

Spécialités : Chimie Organique

Epreuve N° 2 : Chimie Organique

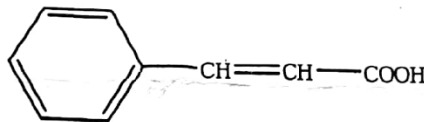
Durée : 2h

Coefficient : 3

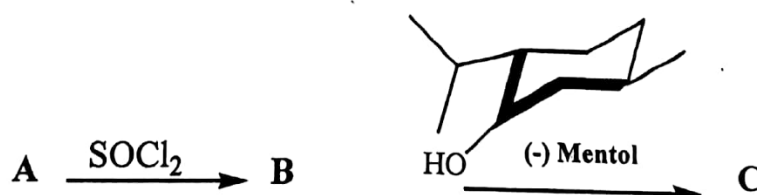
Sujet 2

Exercice 1 :(4pts)

On considère le l'acide cinnamique le composé A

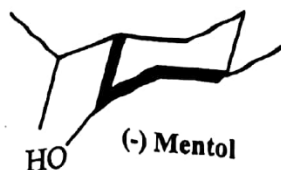


- 1- Combien existe-t-il de stéréoisomères de l'acide cinnamique ? Dessiner et nommer ces stéréoisomères.
- 2- Quelle relation de stéréochimie relie ces acides cinnamiques ?
- 3- Le composé A est traité selon la séquence de réaction suivante :



Donner la structure de B et C.

- 4- Dénombrer les carbones asymétriques du (-) menthol et donner leur configuration absolue en précisant les ordres de priorité.





5. Le composé **C** obtenu en question 3, est traité par le brome pour conduire à deux produits **D** et **D'**

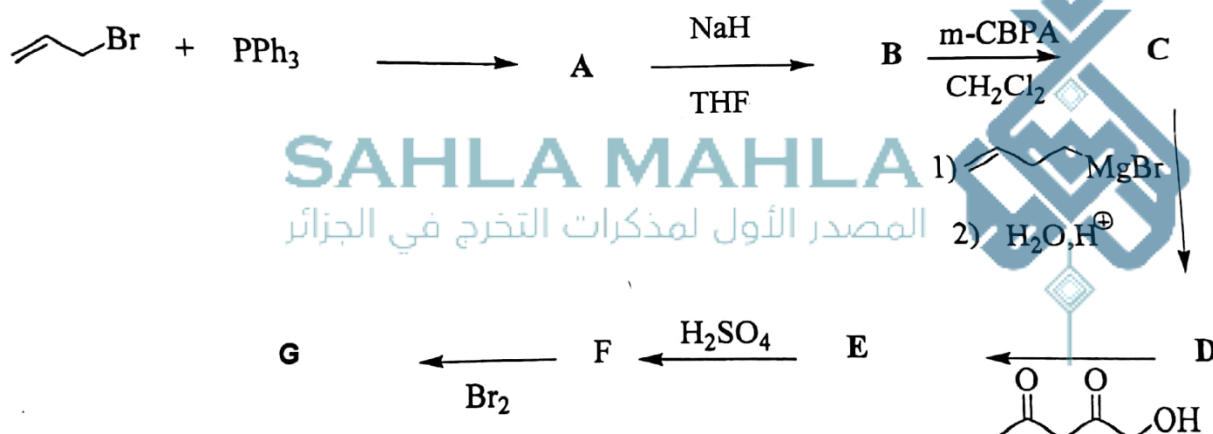


- Donner la structure de **D** et **D'** en projection de Fischer. Le groupement (-) menthyle est représenté par **M\*** et le groupement phényle par **C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>**.

### Exercice 2 : (6pts)

Compléter la séquence réactionnelle suivante :

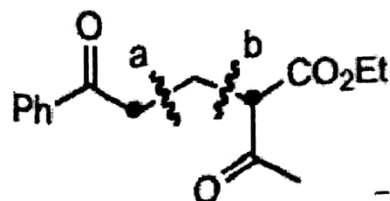
• **Partie A**



• **Partie B**

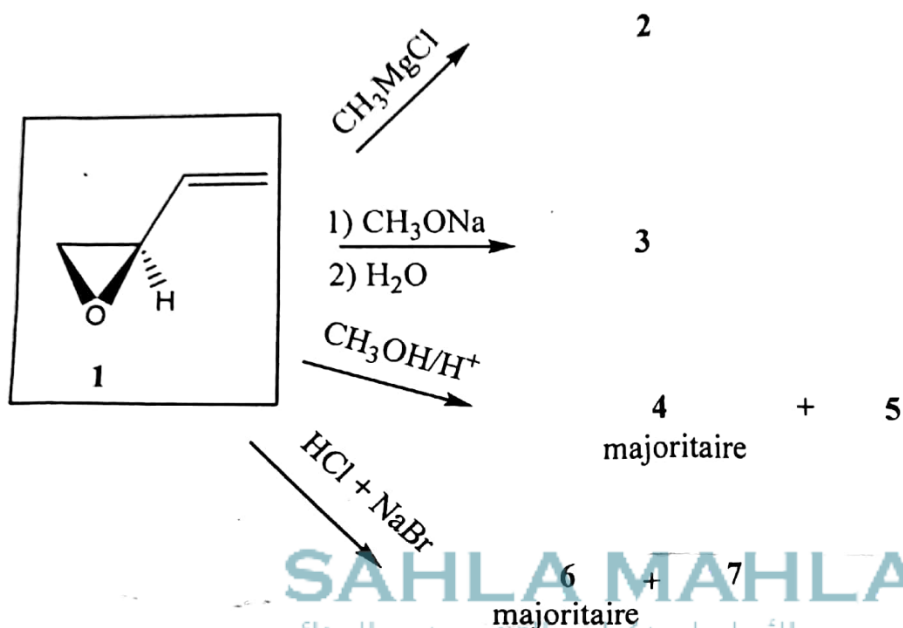
Dans l'analyse rétro-synthétique du composé suivant, quelle coupure, **a** ou **b**, est préférable ?

Justifier votre réponse



**Exercice 3 : (5pts)**

Donner les produits des réactions suivantes :

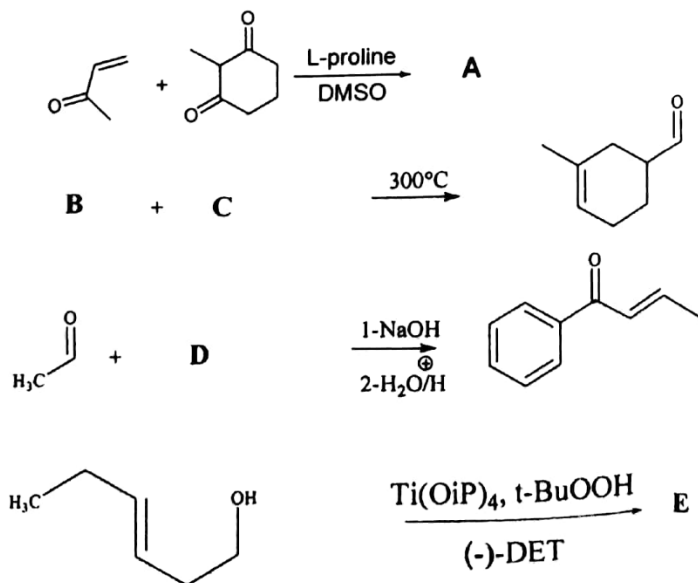


SAHLA MAHLA  
المصدر الأول لمذكرات التخرج في الجزائر



**Exercice 4 : (5 pts)**

Donner les structures des produits suivant : A, B, C, D, E



**Concours National d'Accès à la Formation Doctorale de 3<sup>ème</sup> Cycle LMD**  
**Filière Chimie**  
**Epreuve de Spécialité: Chimie Organique et Environnement**  
**Sujet 1 (Durée : 2 heures)**

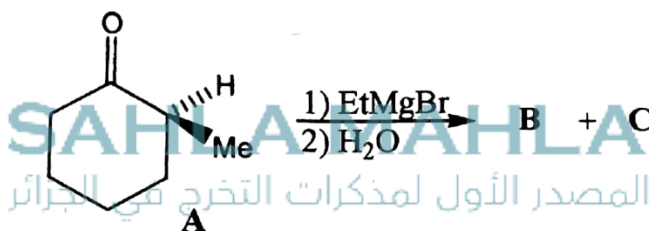
Samedi 12 Mars 2022

**Exercice 1 (5 points)**

Un composé **A** ( $C_{11}H_{20}$ ) est soumis à une réaction d'ozonolyse suivie d'une hydrolyse en présence de zinc. À partir de la molécule **A**, on obtient théoriquement deux molécules de **B** ( $C_3H_6O$ ) et une molécule de **C** ( $C_5H_8O_2$ ). Les spectres infrarouges de **B** et **C** montrent tous deux, une bande correspondant à la vibration de valence du groupement carbonyle. **C** peut s'oxyder en un diacide **D** ( $C_5H_8O_4$ ) dont le spectre de R.M.N. du proton présente un singulet à 1,2 ppm (6H) et un autre singulet à 12,2 ppm. **B** par contre résiste à l'oxydation. Indiquer les structures de **A**, **B**, **C** et **D**.

**Exercice 2 (5 points)**

Soit la réaction suivante :



- Donner un nom au composé **A**.
- Décrire le mécanisme de cette réaction.
- Donner la relation entre **B** et **C**. Peut-on les séparer ?
- Le pourcentage du composé majoritaire est égal à 90%. Déterminer l'excès diastéréoisomérique (*ed*) de la réaction.

**Exercice 3 (3 points)**

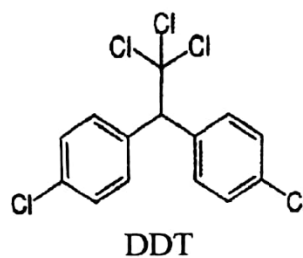
Un mélange de bromures d'alkyles est séparé par chromatographie en phase gaz (CPG). Les paramètres de la colonne sont :  $L = 150$  cm,  $T = 140^\circ C$ , gaz vecteur : He, débit =  $20$  cm<sup>3</sup>/min, détection FID. Le chromatogramme a été obtenu avec un mélange de composition inconnue, néanmoins, on sait que le pic E est celui du  $n-C_5H_{11}Br$ . Une espèce non retenue passe sur la colonne en 25 s. Le tableau résume les données pour les différents pics.

Pic	A	B	C	D	E
Temps de rétention $t_R$ (s)	177	750	1029	1222	1775
Largeur du pic à la base $w$ (s)	11,8	54,5	68,6	81,5	118,3
Aire (cm <sup>3</sup> )	18,1	101,1	26,5	98,9	61,0

- 1) Calculer la résolution entre les pics C et D.
- 2) Déterminer le nombre moyen de plateaux théoriques N.
- 3) Quelle serait la longueur minimale de la colonne pour que les pics C et D soient résolus avec moins de 1% de recouvrement (correspond à un facteur de résolution  $R = 1,5$ ) ?

#### Exercice 4 (4 points)

- 1) Quelles sont les trois principales raisons qui font que beaucoup de composés de la famille des pesticides organochlorés (POC) sont interdits d'utilisation.
- 2) Le dichlorodiphényltrichloroéthane (DDT) est classé dans le programme des Nations Unies pour l'Environnement comme produit polluant organique persistant (POP). Donner les 2 métabolites de ce composé et les conditions de leur formation.



- 3) Expliquer brièvement l'origine de son activité neurotoxique sur les insectes

#### Exercice 5 (3 points)

- 1) Définir le terme catalyseur et son rôle dans une réaction.
- 2) Donner le diagramme d'énergie d'une réaction exothermique avec et sans catalyseur
- 3) Donner les étapes d'un mécanisme de catalyse hétérogène.