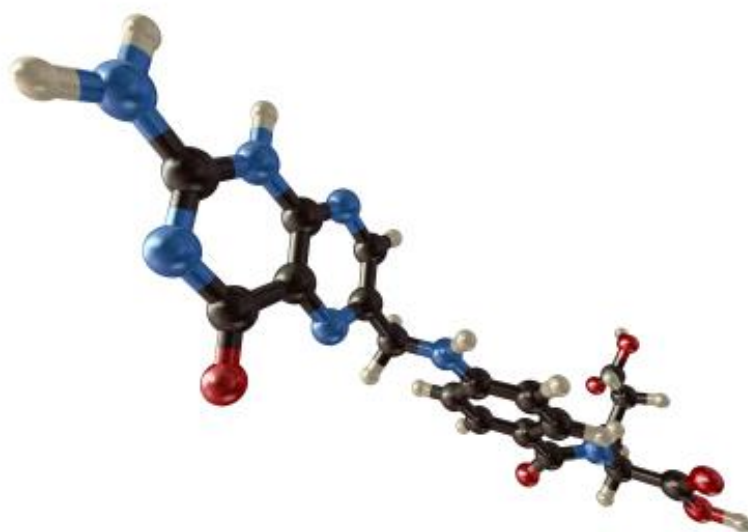


Chimie Organique UE1

[Année 2013-2014]



- ⇒ Qcm issus des Tutorats, classés par chapitre
- ⇒ Correction détaillée

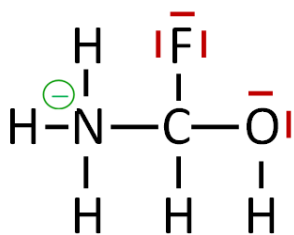
SOMMAIRE

1. Atomes, molécules et structures : Représentation, Géométrie et hybridation, Polarisation et effets électroniques	3
Correction : Atomes, molécules et structures : Représentation, Géométrie et hybridation, Polarisation et effets électroniques	8
2. Fonctions chimiques et nomenclature	11
Correction : Fonctions chimiques et nomenclature	13
3. Isomérie, Tautomérie et Stéréo-isomérie.....	15
Correction : Isomérie, Tautomérie et Stéréo-isomérie.....	17
4. Réactivité élémentaire : Réactions électrophiles / nucléophiles, acido-basiques, d'oxydo-réduction	18
Correction : Réactivité élémentaire : Réactions électrophiles / nucléophiles, acido-basiques, d'oxydo-réduction	20
5. Interactions moléculaires, Réactions chimiques.....	22
Correction : Interactions moléculaires, Réactions chimiques	23
6. Réactivité avancée	24
Correction : Réactivité avancée	25

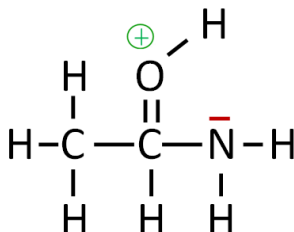
1. Atomes, molécules et structures : Représentation, Géométrie et hybridation, Polarisation et effets électroniques

2012 – 2013 (Pr. Thomas)

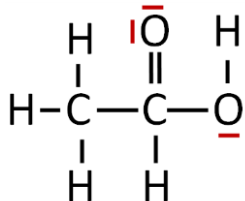
QCM1 : Donnez les bonnes représentations de LEWIS.



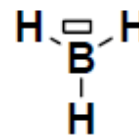
A)



B)



C)



D)

E) Aucune de ces réponses n'est correcte.

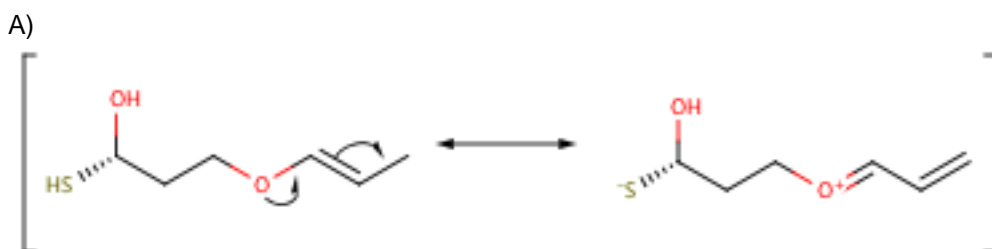
QCM2 : Donnez les vraies.

- A) Le méthane (CH₄) est une molécule stériquement très encombrée.
- B) Une liaison triple est constituée de deux liaisons sigma et d'une liaison π .
- C) Le chlore (Cl) est plus électronégatif que l'Aluminium (Al).
- D) L'électronégativité diminue vers le bas et la gauche du tableau périodique des éléments chimiques.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte.

QCM3 : Donnez les vraies.

- A) Les effets inductifs sont généralement plus forts en intensité que les effets mésomères.
- B) Les liaisons C — I, C — H, C — O sont des liaisons dites polaires.
- C) La fonction Nitrile est une fonction à effet mésomère donneur.
- D) Les sites nucléophiles sont des sites pauvres en électrons.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte.

QCM4 : Donnez les formes de résonance correctes.

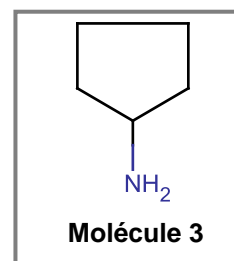
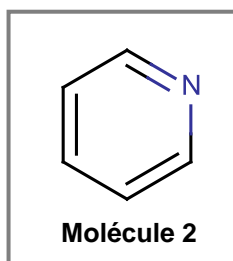
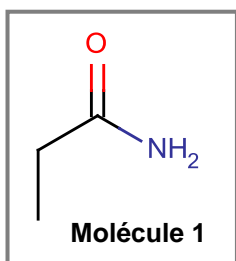


D)

E) Aucune de ces formes de résonance n'est correcte.

QCM5 : Donnez les vraies.

- A) La molécule HO^- est un bon nucléophile.
- B) Les atomes volumineux sont moins nucléophiles que leurs homologues à petit rayon atomique.
- C) L'effet inductif donneur de l'iode (I) est plus fort que celui de l'oxygène (O).
- D) Un même atome peut avoir à la fois un effet mésomère donneur et un effet inductif attracteur.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte.

**QCM6 : Concernant les molécules 1, 2 et 3, donnez les vraies.**

- A) La molécule 1 présente un atome d'azote hybridé sp^3 .
- B) La molécule 2 présente un atome d'azote hybridé sp^2 avec un doublet non liant délocalisé.
- C) La molécule 3 présente un atome d'azote hybridé sp^3 .
- D) La molécule 1 présente un atome d'oxygène hybridé sp^2 avec plusieurs doublet non liant localisé.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM7 : Concernant les molécules 1, 2 et 3, donnez les vraies.

- A) La molécule 1 est soumise à une mésomérie par alternance $n - \sigma - \pi$.
- B) La molécule 2 est soumise à une mésomérie par alternance $n - \sigma - \pi$.
- C) La molécule 2 est soumise à une mésomérie par alternance $\pi - \sigma - \pi$.
- D) La molécule 3 n'est pas soumise à mésomérie.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM8 : Concernant les molécules 1, 2 et 3, donnez les vraies.

- A) La fonction principale de la molécule 1 est une cétone.
- B) La molécule 2 comprend un cyclopentane.
- C) La molécule 1 est composée entre autres de 3 atomes de carbone et de 7 atomes d'hydrogène.
- D) Le nom IUPAC de la molécule 3 est : cyclopentanamine.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

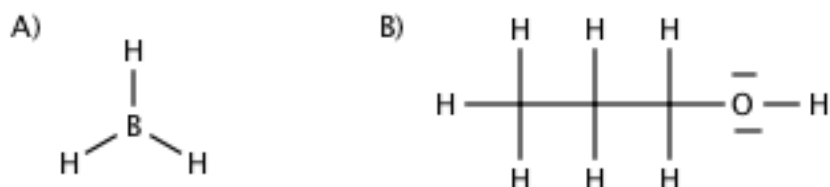
QCM9 : Donnez les vraies

- A) Une liaison π est plus facile à rompre qu'une liaison σ .
- B) Les électrons délocalisés par mésomérie sont toujours situés dans une orbitale p pure.
- C) La mésomérie au sein d'un édifice moléculaire a pour propriété d'abaisser le niveau énergétique, ce qui le rend moins réactif.
- D) Lorsqu'on a le choix entre plusieurs formes limites de résonance, on représente la molécule sous la forme de Lewis la plus haute en énergie.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

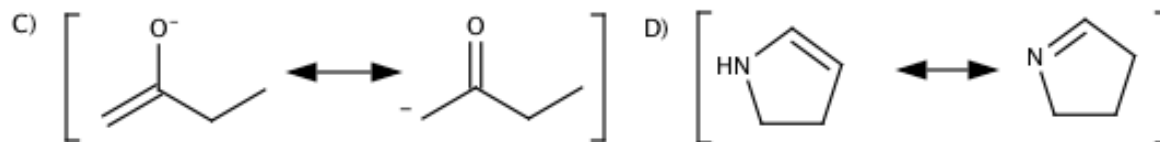
QCM10 : Donnez les vraies :

- A) Un atome de type VSEPR type AX_2E_2 peut être hybridé sp^2 .
- B) Le soufre est un atome capable d'hypervalence.
- C) Les orbitales atomiques peuvent être de type sigma ou pi.
- D) Une orbitale hybride est issue de la combinaison d'orbitales moléculaires entre elles.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

les suivantes :



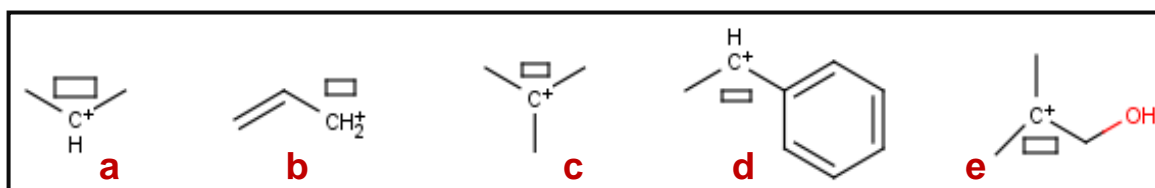
Donnez les bonnes représentations de l'effet mésomère :



E) Aucune de ces formes n'est correcte

QCM12 : A propos des solvants, donnez les vrais

- A) A l'image des alcanes, les solvants apolaires ne sont ni donneurs ni accepteurs de liaisons Hydrogène.
 B) Les solvants polaires aprotiques possèdent 1 site nucléophile mais aucun hydrogène singulièrement électrophile (aussi appelé «H labile »).
 C) Les solvants polaires aprotiques ne peuvent solvater que les anions.
 D) Le moment dipolaire permanent μ d'un solvant apolaire est nul, ou très faible.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM13 : Classez par ordre croissant de stabilité les carbocations suivants :A) $a < e < c < d < b$ B) $e < a < c < d < b$ C) $a < e < c < b < d$ D) $e < a < c < b < d$

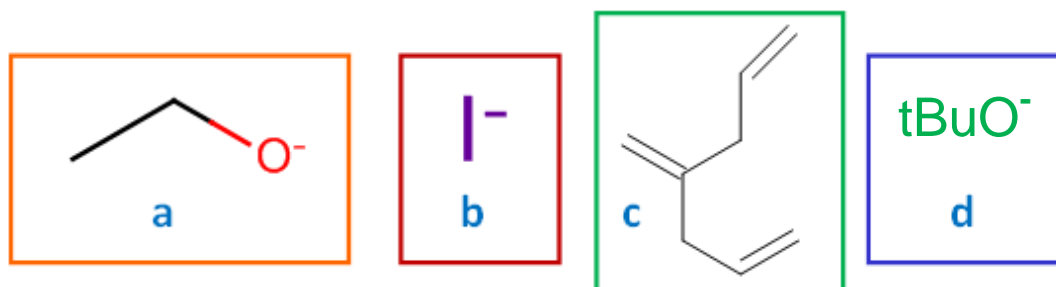
E) Toutes les réponses sont fausses.

QCM14 : A propos de la polarité des liaisons :

- A) Les liaisons électrostatiques représentent une forme de liaisons covalentes.
 B) Les liaisons de Van der Waals diminuent fortement avec la distance.
 C) Les liaisons hydrogène résultent d'interactions dipôle-dipôle.
 D) Br_2 est une molécule polarisable mais non polarisée.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM15 : Concernant les effets électroniques en général, donnez les vraies :

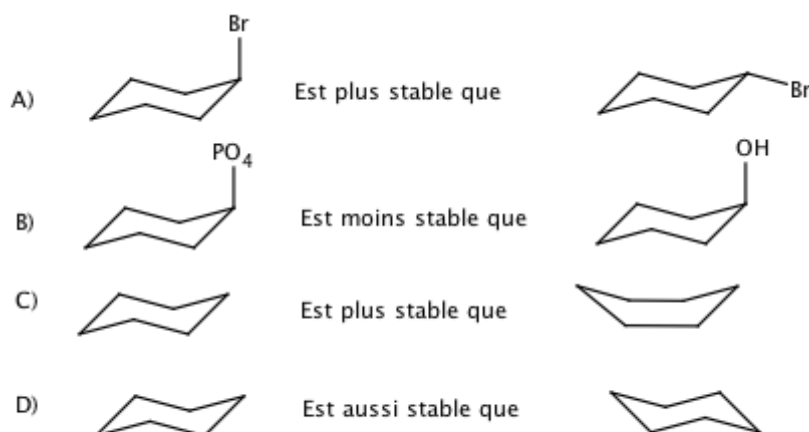
- A) L'iode est l'atome le plus électro-négatif.
 B) Au niveau de la liaison $\text{C} - \text{Cl}$, le chlore a un effet inductif donneur par sa forte concentration en doublets non-liants.
 C) L'effet mésomère s'atténue au fil des délocalisations, de façon similaire à l'effet inductif.
 D) Tout effet électronique permettant de diminuer la charge formelle d'un ion le stabilise, c'est pourquoi les effets donneurs stabilisent les anions.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 16 : Classez ces atomes par nucléophilie décroissante

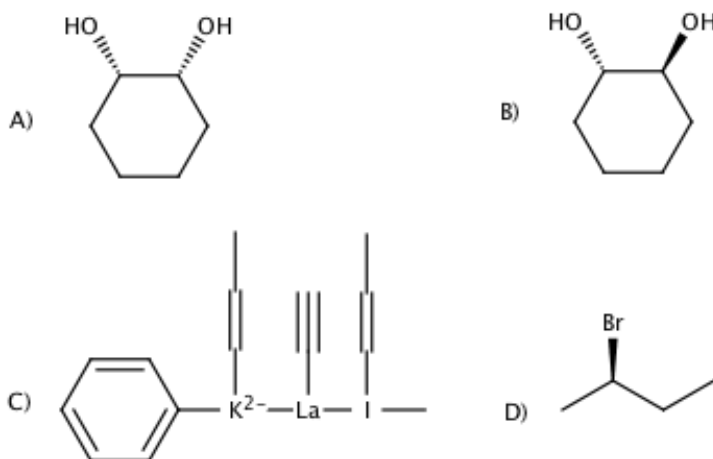
- A) $a > b > c > d$ B) $b > a > c > d$ C) $b > a > d > c$ D) $a > b > a > d > c$
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 17 : Comparons la stabilité des couples suivants :

Donnée : PO_4^{2-} est plus volumineux que OH.

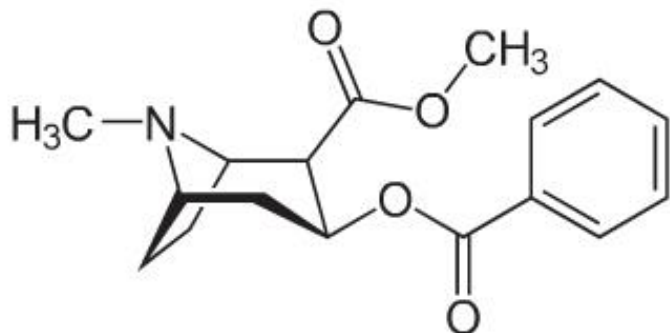


E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 18 : Le(s)quel(s) de ces composés sont chiraux ?

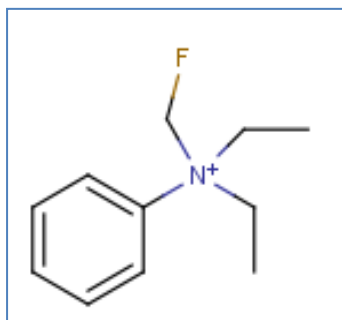
E) Aucune réponse vraie

QCM 19 : Concernant cette molécule de cocaïne (composant essentiel du cokepuccino de saint jean d'Angély)



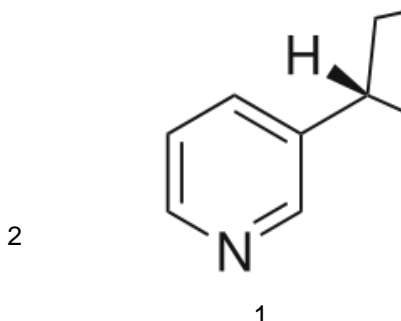
- A) Il s'agit d'un diester.
 B) L'amine serait plus basique si on lui retirait le groupement méthyl qu'elle lie.
 C) Cette molécule ne comprend pas de carbone asymétrique.
 D) Cette molécule gagnerait en nucléophilie si l'on hydrogénait le benzène en cyclohexane.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 20 : Allô !.. Allô !.Donnez les Vraies



- A) Nous observons un effet mésomère v-sigma-pi
 B) De par son effet inductif, l'atome de fluor stabilise l'atome d'azote.
 C) Le fluor est plus électronégatif que l'azote.
 D) L'atome d'azote est moins nucléophile que l'atome de fluor.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

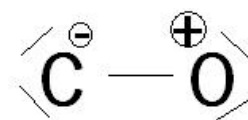
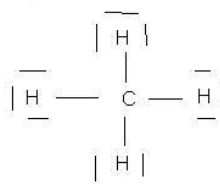
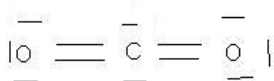
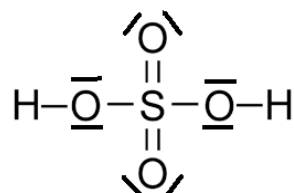
QCM 21 : Concernant la molécule de Nicotine ci-dessous, donnez les vraies :



- A) L'atome d'azote n°1 est hybridé sp² avec un doublet non-liant délocalisé.
 B) Cette molécule dispose d'un unique carbone asymétrique, qui est de configuration S.
 C) Un doublet non-liant délocalisé rend un atome moins basique que s'il était localisé.
 D) L'atome de carbone n°2 est hybridé sp² avec un doublet non-liant délocalisé.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 22 : Parmi les structures de Lewis suivantes, lesquelles sont exactes ?

- A) B) C) D)



- E) Aucune de ces formes n'est correcte.

Correction : Atomes, molécules et structures : Représentation, Géométrie et hybridation, Polarisation et effets électroniques

2012 – 2013

QCM1 : Réponse D

- A) Faux : La charge formelle sur l'azote est POSITIVE et non négative !!!
 → L'atome d'azote partage son doublet non-liant avec un atome possédant une case vacante : un H⁺
 B) Faux : Il manque un dnl sur l'atome d'oxygène.
 C) Faux : Le carbone central ne respecte pas la règle de l'octet.
 D) Vrai : l'atome de bore possède naturellement une case vacante.

QCM2 : Réponse C,D

- A) Faux, le méthane est très peu encombré, car l'hydrogène est l'atome le plus petit !.
 B) Faux, il faut une liaison sigma (indispensable à la structure de toute liaison) et deux liaisons π .
 C) Vrai, l'électronégativité augmentant vers le haut et la droite du tableau périodique, l'aluminium, sur la même ligne que le chlore, est plus électronégatif car situé plus à droite.
 D) Vrai, si elle augmente vers le haut et la droite, elle diminue vers le bas et la gauche.

QCM3 : Réponse C

- A) Faux, c'est l'inverse. Sauf exceptions, l'effet mésomère est toujours plus fort en intensité que l'effet inductif.
 B) Faux, la liaison C — H n'est pas dite polaire, car la différence d'électronégativité entre le carbone et l'hydrogène est trop faible.
 C) Vrai, de toute façon elle ne peut pas attirer d'électrons car elle en est saturée.
 D) Faux, les sites nucléophiles sont riches en électrons.

QCM4 : Réponse B

- A) Faux. Une charge formelle négative s'est glissée sur le soufre entre-temps, et le déplacement d'électrons depuis l'insaturation ne respecte pas l'un des quatre cas de figure requis pour avoir mésomérie.
 B) Vrai, ici l'alternance est n — sigma — π .
 C) et D) Faux, il suffit de remarquer que les charges formelles ne sont pas équilibrées entre les deux molécules pour affirmer que ces formes sont incorrectes.

QCM5 : Réponse AD

- A) Vrai, il est chargé négativement, peu encombré, et dispose de DNL.
 B) Faux, c'est l'inverse : les atomes à grand rayon atomique sont nucléophiles car leurs électrons sont plus disponibles (moins fortement liés au noyau).
 C) Faux, l'effet inductif de ces deux atomes n'est pas donneur mais attracteur.
 D) Vrai, tutaaté moussié.

Molécule 1

- L'atome d'azote est sp^2 déloc.
- L'atome d'oxygène est sp^2 loc.
- Il y a 3 C et 7 H
- Il s'agit d'une fonction amiDe
- Mésomérie n — σ — π

Molécule 2

- L'atome d'azote est sp^2 loc.
 ↳ Le dnl n'intervient pas dans la mésomérie !!!
- Mésomérie π — σ — π
- Présence d'un cyclopentène !

Molécule 3

- L'atome d'azote est sp^3
- Pas de mésomérie
- le nom de la molécule est bien : cyclopentanamine.

QCM6 : Réponse CD

QCM7 : Réponse ACD

QCM8 : Réponse CD

QCM9 : Réponse AC

- A) Vrai, elle est plus haute en énergie (instable) donc plus facile à rompre.
 B) Faux : cette condition n'est valable que pour les électrons qui font partie d'un **doublet non liant** !!
 C) Vrai (définition)
 A) Faux, la forme la plus stable = la plus basse en énergie

QCM10 : Réponse AB

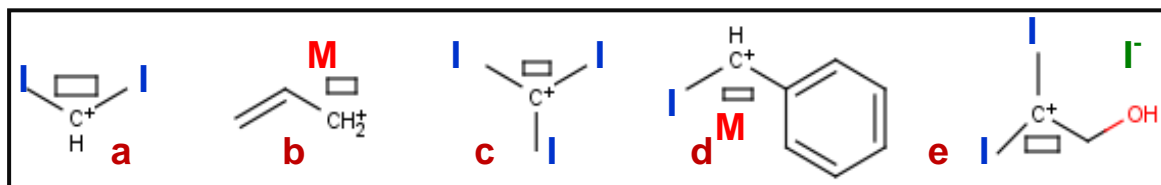
- A) Vrai si l'un des doublets non liants est délocalisé
 B) Vrai : il fait partie des éléments de la troisième ligne capables d'hypervalence
 C) Faux : la notation pi ou sigma est réservée aux orbitales **moléculaires**
 D) Faux : de la fusion d'orbitales **atomiques** entre elles

QCM11 : Réponse C

- A) Faux : il manque la case vacante du bore
 B) Faux : les atomes de carbone ne sont pas explicités
 C) Vrai : 7 hydrogènes de part et d'autre, conservation des charges et alternance n – sigma - pi
 D) Faux : le départ des électrons π aurait dû provoquer l'apparition de charges formelles sur l'azote et sur le carbone, et l'hydrogène aurait dû rester à sa place (lié à l'azote).

QCM12 : Réponse ABD

- A) Vrai : Les alcanes ne possèdent ni sites électrophiles, ni sites nucléophiles.
 B) Vrai : les solvants polaires aprotiques ne sont qu'accepteurs de liaisons hydrogènes. Ils n'ont donc qu'un site nucléophile sans plus.
 C) Faux : L'hétéroatome étant nucléophile, il solvate les cations !!! (- attire +) !!!!
 D) Vrai : Définition

QCM13 : Réponse D

- 1) Un carbocation a perdu un électron. Il se stabilise mieux si on lui prête des électrons par **effets inductifs donneurs** ou s'il est impliqué dans une **mésomérie + + +** !!!
 2) La mésomérie de la molécule d est plus stabilisante car la case vacante a plusieurs endroits de délocalisation ; contrairement à la molécule b.

QCM14 : Réponse BCD

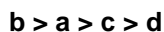
- A) Faux : Liaisons NON covalentes !
 B) Vrai : définition
 C) Vrai : définition et super important de l'avoir compris. Sinon passez sur le forum, on vous l'expliquera.
 D) Vrai : La différence d'électronégativité entre les 2 bromes de Br_2 est nulle. Donc polarité = 0
 En revanche, sous l'action d'un champ électrique extérieur, le nuage électronique de Br_2 pourra être modifiée. C'est donc bien une molécule polarisable !

QCM15 : Réponse E

- A) Faux : C'est le fluor!
 B) Faux : On a un effet inductif attracteur dû à la différence d'électronégativité importante entre les deux atomes, en faveur du chlore.
 C) Faux : Tant qu'il y a délocalisation, l'effet mésomère reste en place et ne varie pas en intensité.
 D) Faux : Les effets donneurs déstabilisent les anions, qui sont en excès d'électrons.

QCM 16 : Réponse B

- 1) **D'abord les charges négatives** : I^- est plus volumineux donc plus nucléophile que le méthanoate.
 $\text{b} > \text{a}$
 2) Ensuite la molécule c présente des **doubles liaisons** et n'est pas encombré ! Alors que tBuO^- est une molécule très encombrée, ce qui fait diminuer drastiquement la nucléophilie.



QCM 17 : Réponse BCD

- A) Faux : en position équatoriale (donc plutôt dans le plan du cycle) les répulsions entre nuages électroniques sont moins importantes. De ce fait, les cycles substitués en position équatoriale sont plus stables que les cycles substitués en position axiale.
- B) Vrai : PO₄ étant plus volumineux que OH, la molécule possédant OH sera plus stable, ici encore pour une raison de répulsions interatomiques.
- C) Vrai : le conformère chaise d'un cycle est plus stable que la conformation bateau.
- D) Vrai : Puisqu'il n'y a pas de substituants, ces conformères de type chaise sont de même énergie. Avec des substituants, on aurait pu avoir une éventuelle inversion des positions axiale / équatoriale donc une modification de stabilité.

QCM 18 : Réponse BD

- A) Faux : Il s'agit d'un composé méso ! Voyez l'axe de symétrie =).
- B) Vrai : Elle est bien chirale : on ne peut pas la superposer à son image dans un miroir : pas d'axe ni de centre de symétrie !
- C) Faux : Cette molécule ne comporte aucun centre chiral. Relu et confirmé par le Pr. Thomas ! ;)
- D) Vrai : Un unique centre chiral qui rend la molécule chirale !

QCM 19 : Réponse A

- A) Vrai.
- B) Faux : Le groupement méthyl, à effet inductif donneur, stabilise la forme acide (RNH⁺) donc fait monter la basicité !
- C) Faux : elle en présente 4, tous au sein du bicyclic (*c'est rigolo le mot bicyclic, non ?*).
- D) Faux : On perdrait les insaturations donc on perdrait en nucléophilie.

QCM 20 : Réponse C

- A) Faux : l'atome d'azote a ici perdu son dnl. Et il n'y a pas de case vacante !
- B) Faux : les effets attracteurs renforcent la charge formelle déstabilisatrice de l'atome d'azote.
- C) Vrai : l'électronégativité augmente vers le haut et la droite du tableau périodique.
- D) Faux : la nucléophilie augmente vers le bas et la gauche du tableau périodique.

QCM 21 : Réponse BC

- A) Faux : le doublet non-liant est localisé, en effet l'unique orbitale « p pure » de l'azote est déjà occupée pour former une double-liaison.
- B) Vrai : a = azote, b = C=CH—R, c = C—CH₂—R.
- C) Vrai : Un DNL délocalisé est moins disponible (il y aura des cas où il sera en vadrouille car il participera à des double-liaisons). Il aura donc moins de chances de capter un proton : la basicité baisse.
- D) Faux : L'atome de carbone ne dispose pas de doublets non-liants.

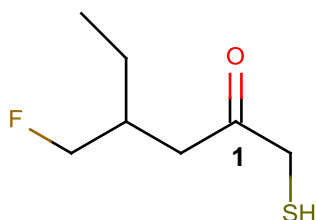
QCM 22 : Réponse A

- A) Vrai
- B) Faux : Aucun des atomes ne respecte la règle de l'octet.
- C) Faux : l'hydrogène ne respecte pas la règle du duet ; à laquelle il est soumis.
- D) Faux : On ne respecte pas la règle de l'octet pour aucun des deux atomes !

2. Fonctions chimiques et nomenclature

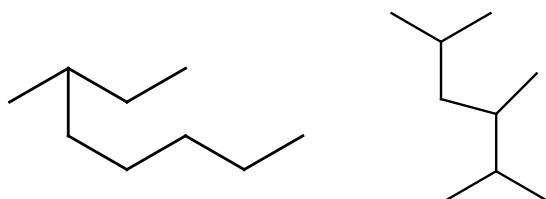
2012 – 2013 (Pr. Thomas)

QCM1 : Selon la nomenclature IUPAC, donnez les vraies.



- A) La bonne chaîne carbonée est un pentane.
- B) Le carbone 1 est de configuration R
- C) 4 groupements s'insèrent sur l'hydrure parent
- D) Nous avons 1 suffixe et 2 préfixes
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte.

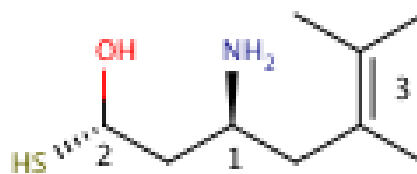
QCM2 : À propos des 2 molécules suivantes, donnez les vraies.



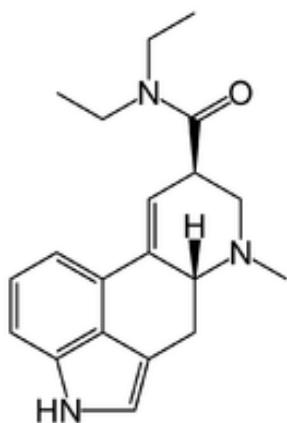
- A) Les molécules 1 et 2 sont des isomères de position
- B) Les molécules 1 et 2 sont des isomères de chaîne
- C) Les molécules 1 et 2 sont des isomères de constitution
- D) Les molécules 1 et 2 ont la même formule brute : C_9H_{18}
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte.

QCM3 : À propos de la molécule suivante, donnez les vraies.

- A) Le carbone 1 est de configuration S.
- B) Le carbone 2 est de configuration R.
- C) L'insaturation 3 est de configuration E.
- D) L'insaturation 3 est de configuration Z.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte.

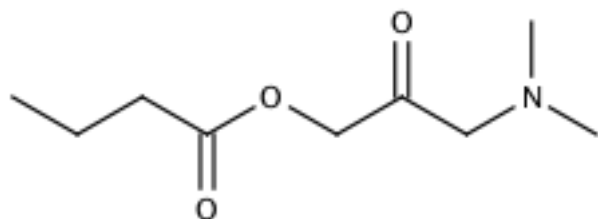


QCM4 : A propos de la molécule de LSD ci-dessous (qu'une bande de détraqueurs complètement niqués a ingéré lors du WEI pour gagner les épreuves) :



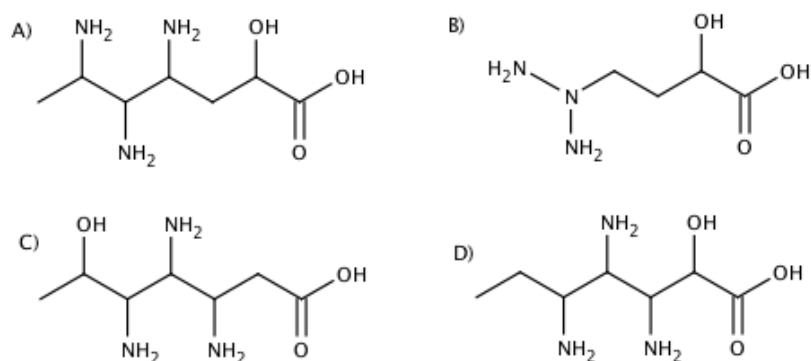
- A) Elle présente deux carbones asymétriques, l'un S et l'un R.
- B) Si l'on voulait la nommer par nomenclature IUPAC, son suffixe serait -one.
- C) Tous les atomes d'azote y sont hybridés sp^2 avec un doublet non-liant délocalisé.
- D) Les deux doublets-non-liants de l'atome d'oxygène sont localisés, puisqu'ils sont tous deux situés dans une orbitale hybride sp^2 .
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM5 : Donnez le nom IUPAC correct de cette molécule:



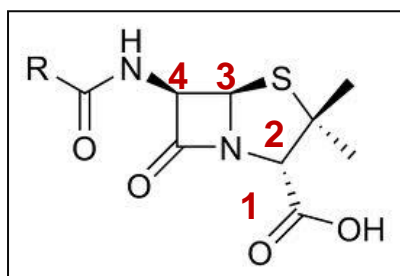
- A) Butanoate de 3-(diméthylamino)-2-oxopropyle.
- B) 3-(diméthylamino)-2-oxopropanoate de butyle.
- C) Butanoate de 3-(diméthylamino)-propan-2-one.
- D) 3-(diméthylamino)-propan-2-one de butyle.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM6 : Donnez la molécule en rapport avec le nom suivant : Acide 4,5,6-triamino-2-hydroxyheptanoïque



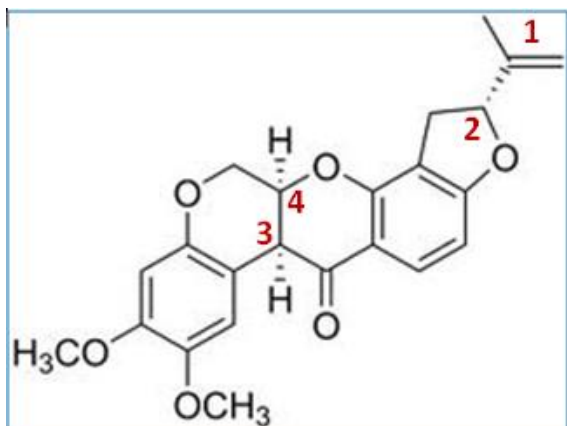
E) Aucune de ces molécules ne correspond au nom proposé.

QCM7 : A propos des configurations absolues, donnez les vrais.



- A) Les carbones 1, 2, 3 et 4 sont asymétriques.
 B) Le carbone 1 est de configuration R
 C) Le carbone 4 est de configuration S
 D) Le carbone 3 est de configuration S
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 8 : A propos des configurations absolues



La rotenone, une substance active bio, utilisée comme pesticide d'origine naturel, favoriserait l'apparition de maladies graves.

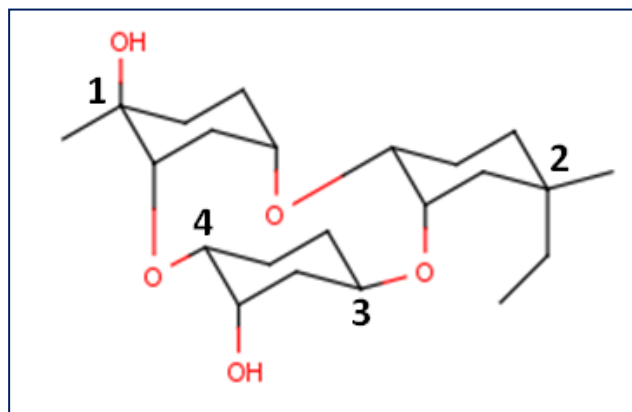
La rotenone : le dangereux traitement bio.

Mais le QCM : sera-t-il aussi dangereux ? tin tin

tinnnn... :D

- A) La double liaison 1 est de configuration E
 B) Le carbone asymétrique 2 est de configuration R
 C) Le carbone asymétrique 3 est de configuration R
 D) Le carbone asymétrique 4 est de configuration R
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 9 : A présent : jouons aux chaises musicales ☺ Donnez les vraies



Données : $Z(\text{Li}) = 3$

- A) Le carbone 1 est de configuration R
 B) Le carbone 2 est de configuration S
 C) Le carbone 3 est de configuration R
 D) Le carbone 4 est de configuration S
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

Correction : Fonctions chimiques et nomenclature

2012 – 2013

QCM 1 : Réponse D*La molécule est un 4-(fluorométhyl)-1-sulfanylhéxan-2-one*

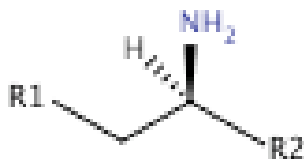
- A) Faux : c'est un hexane (chaîne la plus longue)
 B) Faux : n'importe quoi !! Ce carbone n'est pas asymétrique, pas de chiralité, pas de configuration absolue.
 C) Faux : le groupement cétone, thiol et le fluorométhyl (qui ne forme qu'un groupement).
 D) Vrai : en position 1 et en position 4 nous avons les préfixes tandis que le suffixe est en position 2.

QCM 2 : Réponse BC

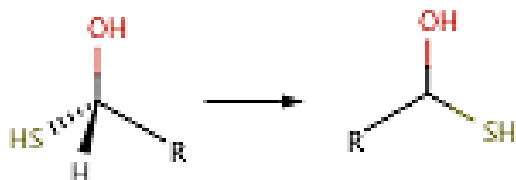
Les 2 molécules sont des isomères (même formule brute, mais formule développée ≠) avec pour formule brute : C_9H_{20} .
 On appelle cette isomérisie une : **isomérisie de chaîne** car seule la chaîne carbonée change de forme.
 Cette isomérisie de chaîne est un des sous-ensembles d'**isomérisie de constitution**.

QCM 3 : Réponse A

- A) Vrai, il est de configuration S :



- B) Faux, il est de configuration S :



- C) et D) Faux, cette insaturation n'est ni Z ni E puisqu'elle n'est pas asymétrique.

QCM 4 : Réponse D

- A) Faux : Ils sont tous les deux de configuration R.
 B) Faux : La fonction principale est ici une amide.
 C) Faux : L'atome d'azote de droite est hybridé sp^3 .
 D) Vrai : Pour expliquer une bonne fois pour toutes cette histoire d'orbitales et d'hybridation, petit topo !
 Cet atome est AXE2, donc d'hybridation sp^2 . De ce fait il dispose de trois (c'est pas logique, je sais) orbitales hybrides sp et d'une orbitale atomique p non hybridée « p pure ».

Problème : comment savoir dans quel type d'orbitale sont situés les électrons en présence ?

- Nous avons une orbitale π
- Nous avons une orbitale sigma qui nécessite une orbitale hybride sp
- Nous avons deux DNL.

Mais rappelons-nous... pour avoir une orbitale π , il faut nécessairement des électrons dans une orbitale « p pure ». Nous savons aussi que pour qu'il y ait délocalisation d'un DNL, il faut qu'il soit situé dans une orbitale « p pure ». Celle-ci étant déjà occupée pour créer la double-liaison, le problème est résolu : l'unique orbitale « p pure » est impliquée dans la double-liaison, de ce fait les trois autres couples d'électrons sont situés dans des orbitales hybrides sp et ne peuvent être délocalisés. Entraînez vous pour adopter ce raisonnement inconsciemment et gagner du temps !

QCM 5 : Réponse A

Fonction principale : ester.

On a donc quelque chose en -oate de -yle.

La partie en -oate est celle qui est en relation avec les deux atomes d'oxygène de l'ester.

La partie en -yle est celle qui est en relation avec un seul des deux atomes d'oxygène de l'ester.

La numérotation se fait deux fois, une fois en partant du carbone en relation avec les deux oxygènes (pour la partie en -oate) et une seconde fois en partant du carbone en relation avec un seul des deux atomes d'oxygène (pour la partie en -yle).

Fonctions secondaires : cétone (position 2), amine (position 3) liée à deux méthyles.

On utilisera donc les préfixes 3-(diméthylamino)- et 2-oxo-.

QCM 6 : Réponse A

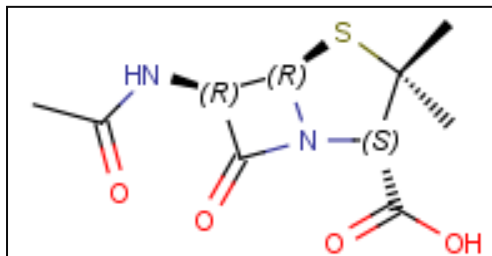
Fonction principale : acide carboxylique.

Fonctions secondaires : trois amines, un alcool.

L'hydrure parent est un heptane.

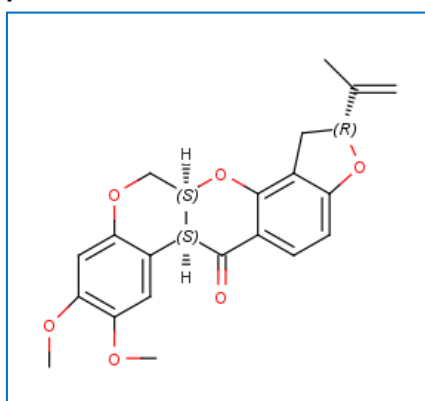
On numérote à partir du carbone portant la fonction principale.

L'alcool est en position 2, les amines en position 4, 5, 6.

QCM 7 : Réponse E

$$Z(S) = 16 > Z(O) = 8 > Z(N) = 7 > Z(C) = 6$$

- 1 : a = N b = carbone du haut c = carbone du bas
 2 : carbone non asymétrique !!! 2 méthyles !!!!
 3 : a = S b = N c = carbone de gauche
 4 : a = N b = carbone de droite c = carbone de gauche

QCM 8 : Réponse B

A/ A droite on a 2 hydrogènes.

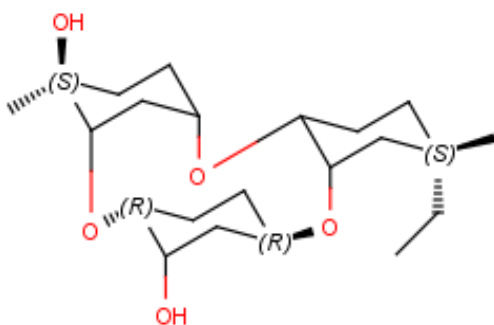
☞ Donc c'est ni E ni Z.

B/ a = O ; b = C-CCC ; c = C-CHH ; d = H

☞ H est en avant : on inverse.

C/ a = C-OOC ; b = C-OCH ; c = C-CCC ; d = H

D/ a = O ; b = C-OHH ; c = C-CCH ; d = H

QCM 9 : Réponse BC

→ On regarde le cycle par au-dessus. Si la liaison vient vers nous, même qu'un peu : la liaison sera en avant. Si la liaison s'éloigne de nous, même qu'un peu, elle sera en arrière. Les atomes constituant le cyclohexane, eux, seront plans.

C*1 : a = OH b = carbone du bas c = carbone de droite d = CH₃

C*2 : a = C. de gauche b = C. du haut c = carbone du bas d = CH₃

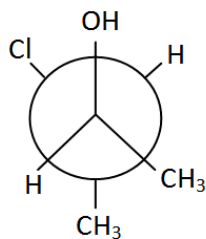
C*3 : a = O b = C. de gauche c = carbone du haut d = H

C*4 : a = O b = C. du bas c = carbone de droite d = H

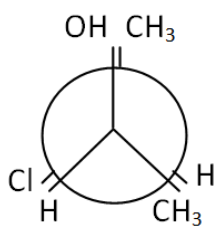
3. Isométrie, Tautométrie et Stéréo-isométrie

2012 – 2013 (Pr. Thomas)

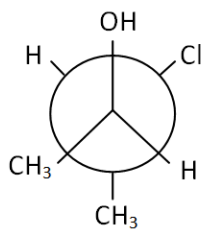
QCM1 : Donnez la bonne représentation de NEWMAN de la molécule suivante.



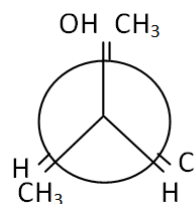
A)



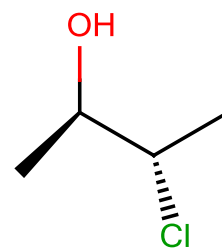
B)



C)



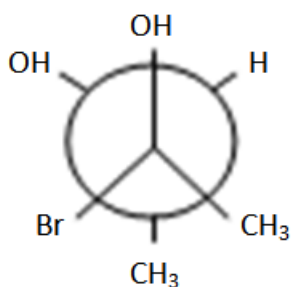
D)



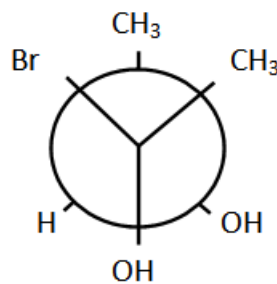
QCM2 : A propos de l'isométrie, donnez les vrais.

- A) Une molécule possédant 1 ou plusieurs carbone(s) asymétrique(s) est forcément chirale.
- B) 2 énantiomères sont définis par rotation autour de liaisons simples d'une molécule.
- C) 2 énantiomères ont un pouvoir rotatoire de même valeur, mais de signe opposé.
- D) Deux stéréo-isomères sont 2 molécules ayant la même formule brute mais pas la même formule développée.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM3 : A propos de l'isométrie, donnez les vrais.



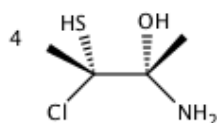
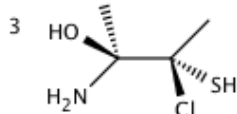
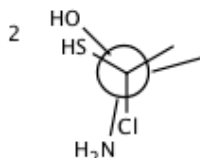
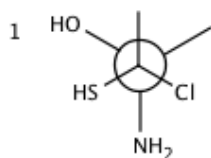
Molécule 1



Molécule 2

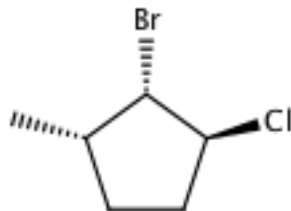
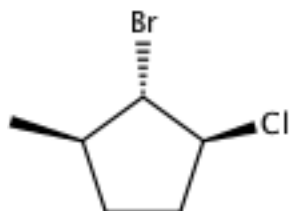
- A) La molécule 1 possède 2 carbones asymétriques, chacun de configuration R.
- B) La molécule 2 possède 2 carbones asymétriques, chacun de configuration R.
- C) Les molécules 1 et 2 sont diastéréo-isomères.
- D) Les molécules 1 et 2 sont stéréo-isomères.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM4 : Concernant les molécules suivantes, donnez les vraies :



- A) Les molécules 1 et 3 sont diastéréoisomères.
- B) La molécule 1 est plus stable que la molécule 4.
- C) Les molécules 2 et 4 sont identiques.
- D) Les molécules 3 et 4 sont énantiomères.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 5 : Candette et Raphaëtte sont deux molécules qui se ressemblent. Donnez les vraies :



- A) Candette et Raphaëtte sont énantiomères.
- B) Candette et Raphaëtte sont diastéréo-isomères.
- C) Au moins l'une des deux molécules est chirale.
- D) Candette et Raphaëtte sont des stéréo-isomères de conformation.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

Correction : Isomérisation, Tautomérisation et Stéréoisomérisation

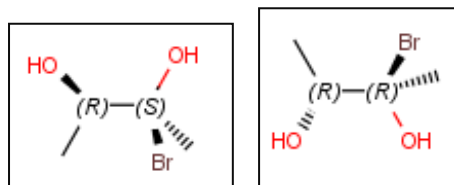
2012 – 2013

QCM1 : Réponse B

- A) et C) Faux : le méthyle et l'alcool qui sont dans le plan sont en SYN et non en ANTI !
D) Les groupements en avant et en arrière sont inversés.

QCM2 : Réponse C

- A) Faux : une molécule possédant plusieurs carbones asymétriques peut toutefois présenter un axe ou un centre de symétrie, ce qui fait d'elle un composé méso (= molécule achirale).
B) Faux : L'énantiomérisation est une notion valable uniquement pour des stéréoisomères de configuration. Or, l'histoire de rotations autour de liaisons simples n'est correcte que pour des molécules stéréoisomères de conformation !
C) Vrai : définition !
D) Faux : ça c'est la définition des isomères de constitution !
Dans l'item on parle de stéréoisomères !

QCM3 : Réponse BCD**Molécule 1****Molécule 2**

- 1) On passe les 2 molécules en CRAM
 - 2) On trouve les configurations absolues
 - 3) On les compare.
- Ce sont des stéréoisomères de configuration type diastéréoisomères

QCM4 : Réponse ABC

- Au niveau des configurations absolues, Molécule 1 = Molécule 2 = Molécule 4. Toutes les molécules du QCM sont isomères.
A) Vrai : Elles diffèrent par la configuration absolue d'un carbone asymétrique.
B) Vrai : La molécule 4 est la représentation de CRAM de la molécule 2. Cette dernière est la conformation SYN de la molécule 1, cette dernière étant un conformère anti, plus stable.
C) Vrai : Cf item B.
D) Faux : Les molécules 3 et 4 sont diastéréoisomères.

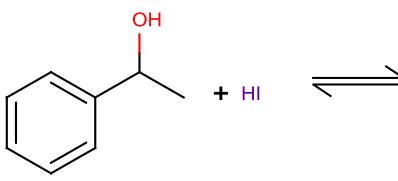
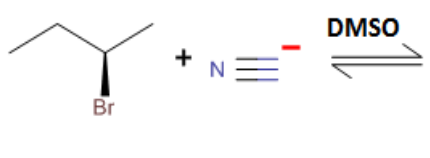
QCM5 : Réponse BC

- A) Faux : Il aurait fallu que toutes les configurations absolues soient inversées d'une molécule à l'autre. Ici, seulement 1 carbone asymétrique change.
B) Vrai : Ce sont deux molécules qui diffèrent dans leur stéréochimie mais qui ne sont pas énantiomères.
C) Vrai : Elles sont toutes deux chirales : elles ne sont jamais superposables à leur image dans un miroir.
D) Faux : Ce sont des stéréoisomères de configuration ! Ne confondez pas ces deux notions !

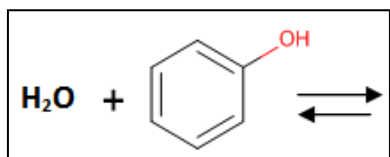
4. Réactivité élémentaire : Réactions électrophiles / nucléophiles, acido-basiques, d'oxydo-réduction

2012– 2013 (Pr. Thomas)

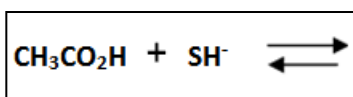
QCM 1 :

A/	La réaction ci-contre est une SN1.	
B/	La réaction ci-contre est stéréosélective.	
C/	La réaction ci-contre forme le (2S) 2-méthylbutanenitrile	
D/	La réaction ci-contre est stéréospécifique	
E/	Toutes les réponses ci-dessus sont incorrectes.	

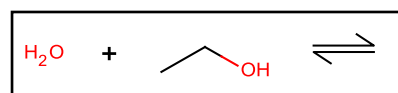
QCM 2 : Parmi les couples acido-basiques placés en réaction, indiquez les réactions déplacées vers la formation de produits à l'équilibre



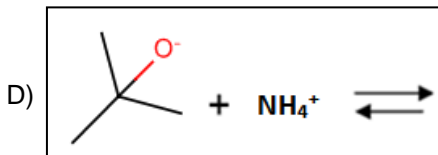
A)



B)



C)



D)

E) Aucune de ces réponses n'est correcte

$pK_a (C_6H_5OH/C_6H_5O^-) = 10$

$pK_a (C_2H_5OH/C_2H_5O^-) = 16$

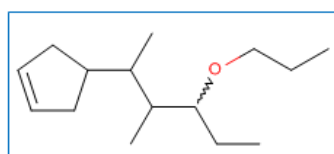
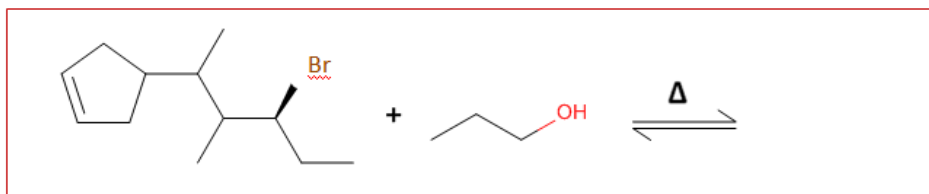
$pK_a (SH_2/SH^-) = 7$

$pK_a [(CH_3)_3COH/(CH_3)_3CO^-] = 20$

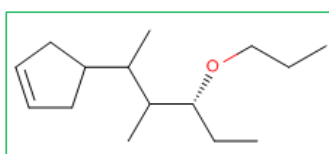
$pK_a (H_3O^+/H_2O) = 0$

$pK_a (H_2O/OH^-) = 14$

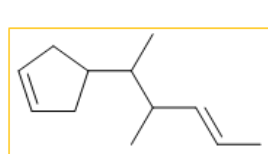
QCM 3 : Quel est le produit majoritairement formé ?



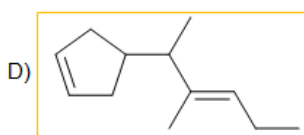
A)



B)



C)



D)

E) Toutes les réponses sont fausses.

QCM 4 : Donnez les vraies

- A) A la suite de la réaction 1, on a une inversion des configurations absolues suite à une inversion de Walden ; typique d'une S_N2.
 B) La réaction 2 est régiosélective.
 C) Le composé X est le 2-iodoprop-1,3-bisphényl.
 D) Le composé Y possède au moins une insaturation sur son hydrure parent.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 5 : Donnez les vraies

- A) Une réaction acido-basique au sens de Lewis se fait par création d'une liaison covalente entre un DNL et une case vacante.
 B) Une réaction aboutissant à la formation de stéréo-isomères en proportion différente est stéréo-sélective.
 C) Le postulat de Hammond stipule que la structure d'un l'état de transition se rapproche de l'intermédiaire réactionnel le plus bas en énergie.
 D) Sous contrôle cinétique (= lorsque l'on s'intéresse aux produits formés le plus rapidement), c'est l'énergie du substrat et de l'état de transition qui gouvernent la sélectivité.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

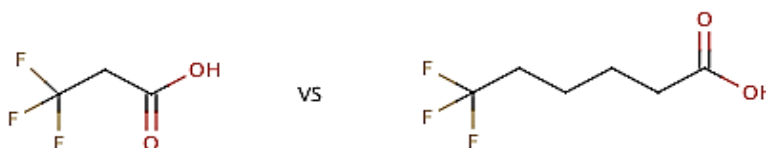
QCM 6 : Donnez les vraies

- A) Plus le pK_a d'un acide est bas, plus il aura tendance à céder un proton.
 B) Plus le pK_a d'une base est bas, plus elle aura tendance à accepter un proton.
 C) Les bases fortes ont un pK_a inférieur ou égal à 14.
 D) Le BuLi, le LDA et le tBuOK sont toutes des bases fortes.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

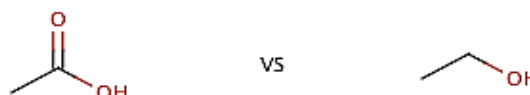
QCM 7 : Donnez les vraies

Cherchons à comparer l'acidité.

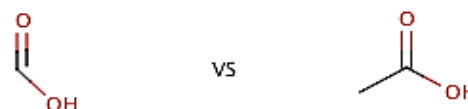
Molécule 1 VS Molécule 2



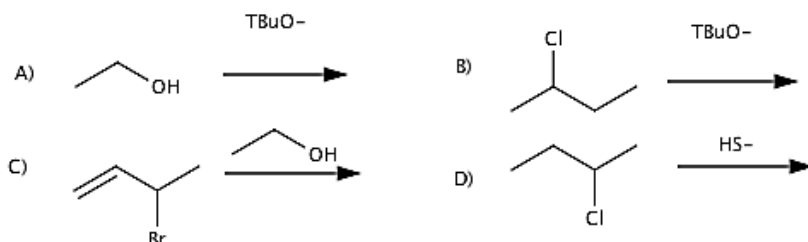
Molécule 3 VS Molécule 4



Molécule 5 VS molécule 6



- A) La molécule 1 est plus acide que la molécule 2.
 B) La molécule 1 est plus acide que les molécules 2, 3, 4, 5 et 6.
 C) La molécule 3 est plus acide que la molécule 4, et ce grâce à l'effet mésomère du carbonyle.
 D) La molécule 6 est plus acide que la molécule 5 car elle dispose d'un groupement méthyl à effet inductif donneur.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

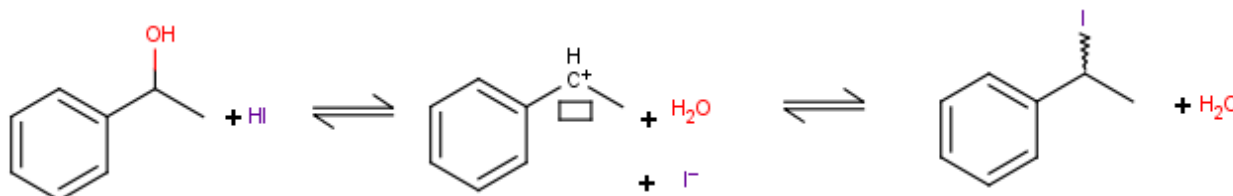
QCM 8 : Parmi ces réactions, lesquelles sont des réactions de substitution nucléophile ?

- E) Aucune de ces réactions n'est une réaction de type S_N.

Correction : Réactivité élémentaire : Réactions électrophiles / nucléophiles, acido-basiques, d'oxydo-réduction

2012 – 2013

QCM1 : Réponse ACD

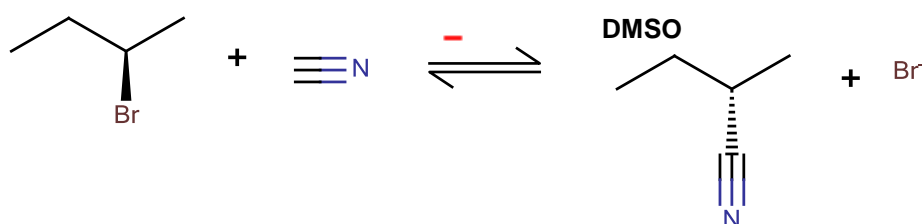


Le nucléofuge est mauvais. Mais la substitution peut se faire grâce au proton de HI.

En effet, H^+ va quitter I^- et rejoindre OH, ce qui formera H_2O^+ ; ce dernier étant un bon nucléofuge !

Ensuite, on forme un carbocation stabilisé par **mésomérie** : c'est une $SN1$.

La **$SN1$** , par définition, n'est **pas stéréo-sélective** (autant de chance que l'iode soit en arrière qu'en avant) !



Le nucléofuge est bon. **Le nucléophile est exceptionnel !**

RX_2 ne nous permet pas de déterminer si c'est une $SN2$ ou une $SN1$.

Le **solvant polaire aprotique** nous aiguille vers une **$SN2$** mais attention : même sans le solvant on savait que c'était une $SN2$ car la qualité du nucléophile est plus importante que la qualité du nucléofuge.

J'ai juste été gentil en le mettant, me permettant de savoir qui a compris la base de la base ☺

La $SN2$ est par définition **stéréo-spécifique**.

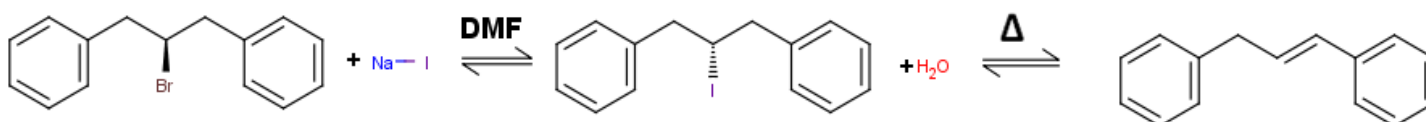
QCM2 : Réponse BD

- | | | |
|--|----------------------------|---|
| A) <u>Faux</u> : Acide = phénol ; | Base = H_2O | pKa (base) = 0 < pKa (acide) = 10 |
| B) <u>Vrai</u> : Acide = acide carbo (pKa = 5) ; | Base = SH^- (pKa = 7) | 7 > 5 |
| C) <u>Faux</u> : Acide = éthanol (pKa = 16) ; | Base = H_2O (pKa = 0) | 0 < 16 |
| D) <u>Vrai</u> : Acide = NH_4^+ (pKa = 9) ; | Base = $TBuO^-$ (pKa = 20) | 20 > 9 |

QCM3 : Réponse D

- ★ Il s'agit d'une **$E1$** (élimination 1) car celle-ci est favorisée par le petit chauffage !
- ★ C'est une $E1$ car $R-OH$ n'est pas une base forte.
- ★ On forme l'alcène le plus substitué lors d'une élimination (**règle de Saytsev**)
- ★ On forme l'alcène le + stable (c'est-à-dire **E**)

QCM4 : Réponse D



- A) Faux : le carbone n'est pas asymétrique. Il y a inversion de Walden sans inversion de configuration
- B) Faux : Non... dans le cours on vous a dit : « $E1$ est régiosélective ». C'est vrai mais pas tout le temps. Ici en l'occurrence, si on plaçait la double liaison à gauche, ben... c'est tout simplement pareil que si on la plaçait à droite, comme dans la correction. Il suffit juste de tourner la molécule et la double liaison passe de gauche à droite : magique ☺ !
- C) Faux : Déjà sur le nom de la molécule j'ai des doutes... [c'est le (2-iodo-3-phénylpropyl)benzène ^^] donc le nom de l'hydrure parent c'est bien **benzène** et non pas phényl !!
- D) Vrai : Oui ! Je tiens à féliciter ceux qui ont réussi cet exercice !

QCM 5 : Réponse ABD

Ce sont toutes des définitions à connaître !

Sous contrôle cinétique : on s'intéresse à la vitesse de formation des produits : on contrôle la vitesse de réaction, c'est à dire qu'on l'arrête avant l'état d'équilibre. Donc les produits formés le plus rapidement sont majoritaires.

Sous contrôle thermodynamique : on s'intéresse à la stabilité des produits formés (on laisse la réaction se poursuivre jusqu'à l'équilibre) : donc les produits les plus stables sont majoritaires.

C) c'est l'intermédiaire réactionnel le plus **proche** en énergie.

QCM 6 : Réponse BD

A) Vrai, par définition

B) Faux : plus le pKa est élevé.

C) Faux : supérieur ou égal à 14 dans l'eau.

D) Vrai : et à connaître car on les verra souvent dans les réactions d'élimination !

QCM 7 : Réponse ABC

Pour résoudre l'exercice, on se place sous la forme basique (chargée négativement) de la fonction acide. Ensuite on cherche les effets électroniques stabilisant ou déstabilisant cette charge négative.

Si nous devons comparer la basicité, nous nous serions placés sous la forme chargée + de la fonction basique.

A) Vrai, l'effet inductif diminuant avec la distance, la molécule 1 est plus acide, l'effet I- puissant du fluor stabilisant la charge négative. Dans la molécule 2, il est si éloigné qu'il n'a aucun effet.

B) Vrai : c'est la seule de tout l'exercice qui dispose d'un effet électronique stabilisant la charge négative !

C) Vrai : Tout est dit dans l'item.

D) Faux : Les effets inductifs donneurs déstabilisent les sites en excès d'électrons (rappelons-nous, nous nous sommes placés sous la forme basique pour résoudre l'exo !).

QCM 8 : Réponse CD

A) Faux : c'est une réaction acido-basique

B) Faux : C'est une élimination E2.

C) Vrai: SN1 : Départ spontané du brome (carbocation stabilisé par mésomérie) puis attaque de l'alcool.

D) Vrai : SN2 : attaque du nucléophile S- sur un nucléofuge moyen Cl.

5. Interactions moléculaires, Réactions chimiques

2012 – 2013 (Pr. Thomas)

QCM1 : Concernant les solvants, donnez les vraies :

- A) Le DMF et le DMSO sont des solvants polaires protiques.
- B) L'acide formique (HCOOH), l'éthanol et l'eau sont des solvants polaires aprotiques.
- C) Le toluène, le tétrachlorure de carbone et le cyclohexane sont des solvants apolaires.
- D) On préférera utiliser un solvant polaire lorsqu'on fait réagir des solutés apolaires.
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

Correction : Interactions moléculaires, Réactions chimiques

2012 – 2013

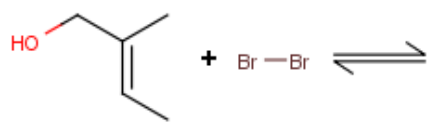
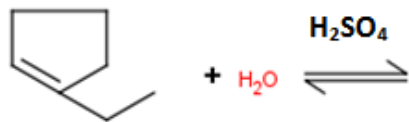
QCM1 : Réponse C

- A) Faux : Ils sont aprotiques (et à savoir)!
- B) Faux : Ils sont protiques (plus généralement tous les composés comportant un —OH sont protiques !).
- C) Vrai: Le toluène est un alcène, le cyclohexane est un alcane et le CCl₄ a un moment dipolaire nul (cf. géométrie).
- D) Faux: On préfère utiliser un solvant apolaire pour un soluté apolaire, et vice-versa.

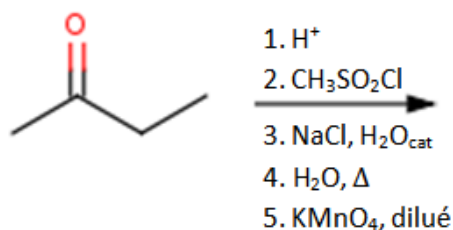
6. Réactivité avancée

2012 – 2013 (Pr. Thomas)

QCM 1 : Et si on fait des réactions obscures, qu'est-ce que ça donne ?

A/	La réaction ci-contre est stéréo-spécifique anti	
B/	La réaction ci-contre passe par un ion ponté	
C/	La réaction ci-contre est une hydrohalogénéation	
D/	Le produit final formé est le 1-éthylcyclopentanol.	
E/	Toutes les réponses ci-dessus sont incorrectes.	

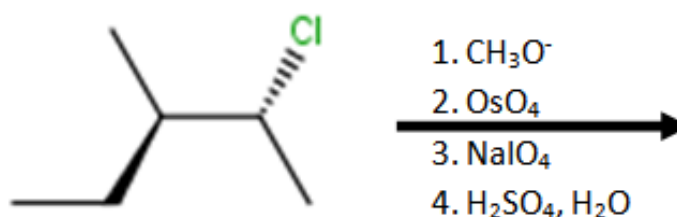
QCM 2 : Donnez les vraies



- A) La 1^{ère} réaction est une activation électrophile
 B) La réaction 3 (SN1) peut se faire sans que la réaction 2 ait eu lieu au préalable.
 C) La réaction 5 est stéréo-spécifique syn
 D) La réaction 5 est une coupure oxydante directe aboutissant à 2 acides carboxyliques.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 3 : Ce CQM n'est pas un CQM qui parle de l'aspartate amino-transférase (ASAT). C'est pas super claire tout ça !

Données : $pK_a (\text{CH}_3\text{OH}/\text{CH}_3\text{O}^-) = 16$



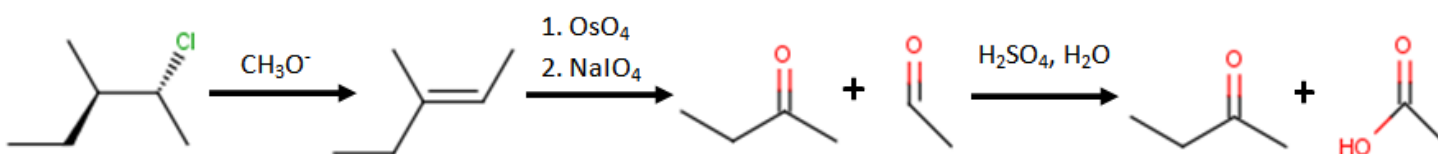
- A) La réaction 1 aboutit à un composé Z
 B) La réaction 1 est le produit de la rupture de 2 liaisons sigma et de la création d'une liaison pi.
 C) La réaction 3 permet à elle seule d'aboutir à la formation de diols vicinaux syn.
 D) La réaction 4 ne réagit que sur une seule des 2 molécules formées par la réaction 2 et 3.
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

Correction : Réactivité avancée**2012 – 2013****QCM1 : Réponse ABD**

- A) Vrai : le dibrome va agir par le mécanisme d'un **ion ponté**. **Addition anti. Stéréo-spécifique**.
 C) Faux : c'est une hydratation
 D) Vrai : Ici l'éthyle ne porte pas la fonction principale. L'hydruire parent est donc le cyclopentane.

QCM2 : Réponse AC

- A) Vrai : activation électrophile de la cétone.
 B) Faux : le NaCl sur l'alcool n'a aucun effet pour effectuer la SN1. Il faut le protonner à l'aide d'un proton H⁺ ou de le substituer par les sulfonates comme ici.
 C) Vrai : On forme aussi 50% de composé RR et 50% de composé SS et 0% de composé RS et SR
 → stéréo-sélective.
 ☞ Outre cela, si on partait du composé Z, on aurait formé du RS et du SR à 50% et 0% de RR et de SS → stéréo-spécifique.
 D) Faux : Il s'agit d'une réaction équivalente à l'osmylation réductrice aboutissant à des diols vicinaux syn.

QCM3 : Réponse BD

- A) Faux: La E2 ici aboutit au composé E. Faites attention en faisant votre rotation !
 ☞ Les 2 méthyls finissent en arrière lorsqu'on place le Cl et l'H en bêta anti coplanaire
 ☞ L'éthyle reste en avant dans cette même configuration.
 B) Vrai : c'est la définition même d'une réaction quelconque d'élimination.
 C) Doublement Faux : d'une ça aboutit à la formation de liaison C=O et d'autre part ça agit avec le OsO₄
 D) Vrai : Ca n'agit que sur l'aldéhyde. La cétone ne pouvant pas plus être oxydé.