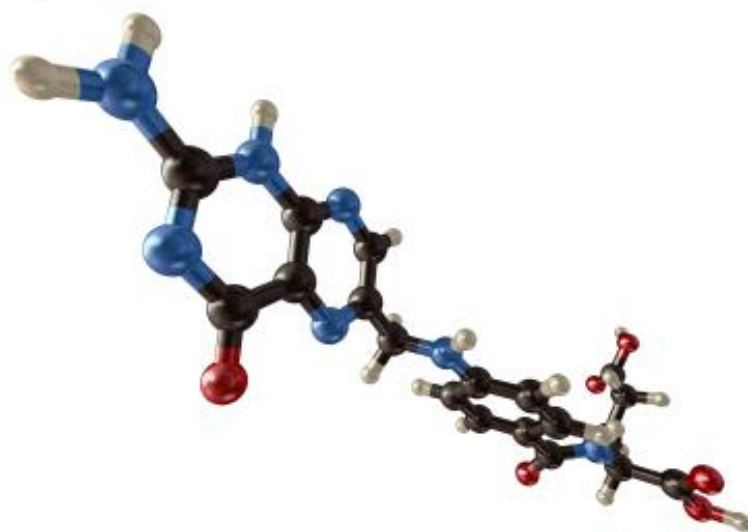


ANNATUT'

Chimie Organique

UE1

[Année 2012-2013]



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

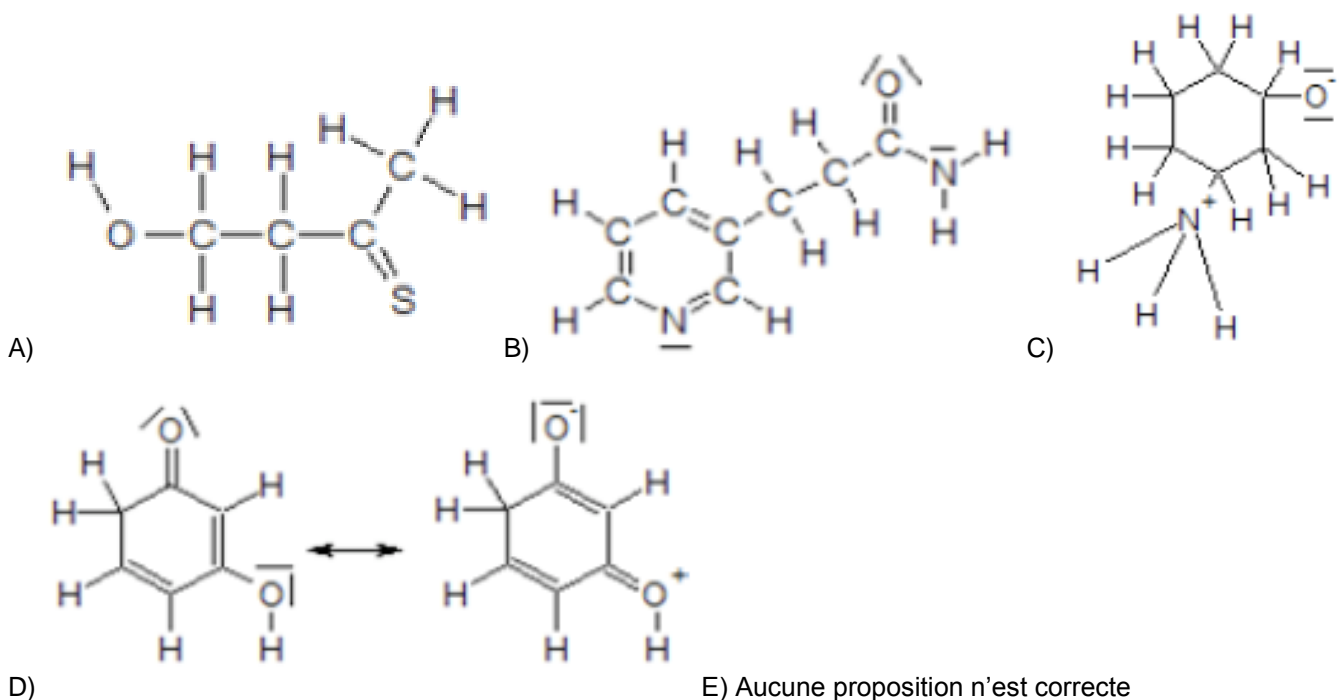
SOMMAIRE

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	6
2. Fonctions chimiques et nomenclature	8
Correction : Fonctions chimiques et nomenclature	9
3. Isomérisation, Tautomérisation et Stéréoisomérisation.....	10
Correction : Isomérisation, Tautomérisation et Stéréoisomérisation.....	13
4. Réactivité élémentaire : Réactions électrophiles / nucléophiles, acido-basiques, d'oxydo-réduction	15
Correction : Réactivité élémentaire : Réactions électrophiles / nucléophiles, acido-basiques, d'oxydo-réduction	18
5. Interactions moléculaires, Réactions chimiques.....	20
Correction : Interactions moléculaires, Réactions chimiques	21
6. Réactivité avancée	22
Correction : Réactivité avancée	26

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

2011 – 2012 (Pr. Thomas)

QCM 1 : Donnez les formes de Lewis correctes :



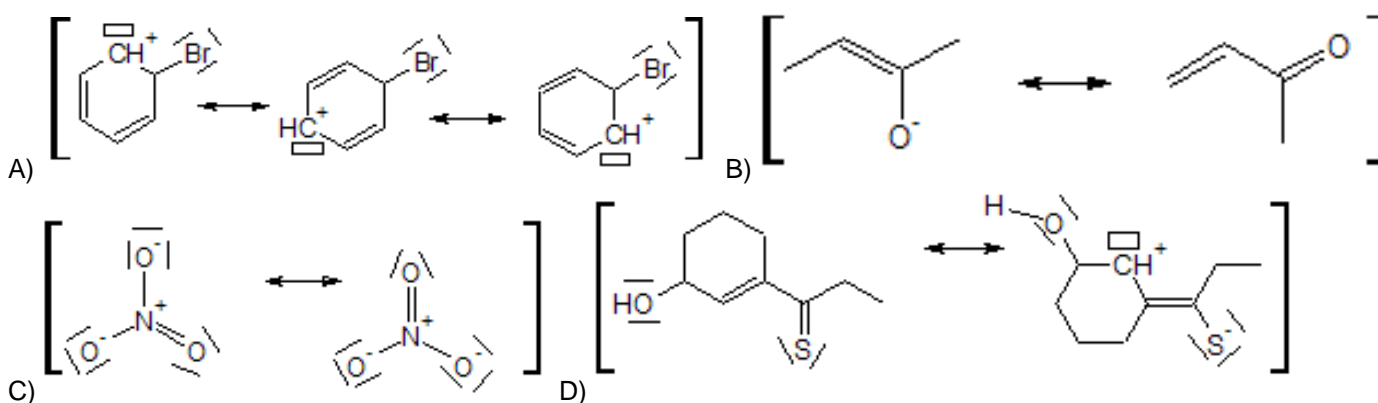
QCM 2 : Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont correctes ?

- A) La couche de valence (couche interne) d'un atome est sa dernière couche électronique.
- B) L'électronégativité augmente vers la droite sur une même ligne de la classification périodique.
- C) La liaison observable dans le sel (NaCl) est une liaison covalente.
- D) Une liaison covalente est généralement formée de l'association de 2 électrons célibataires chacun de 2 atomes différents.
- E) Aucune réponse vraie

QCM 3 : Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont correctes ?

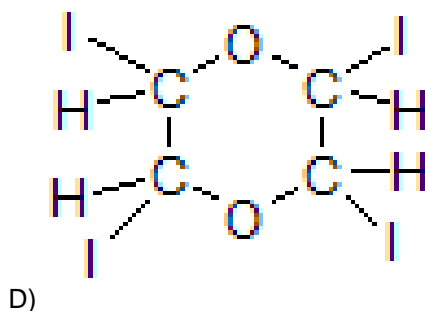
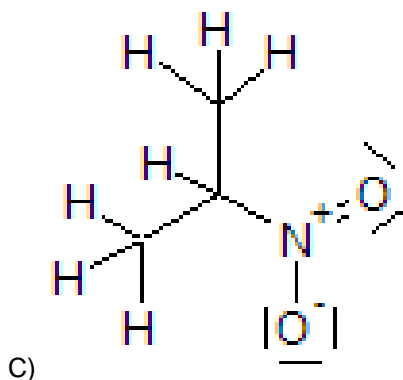
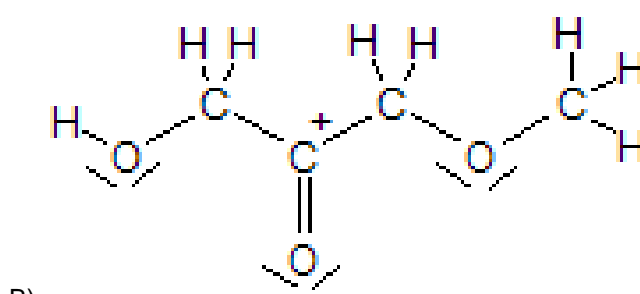
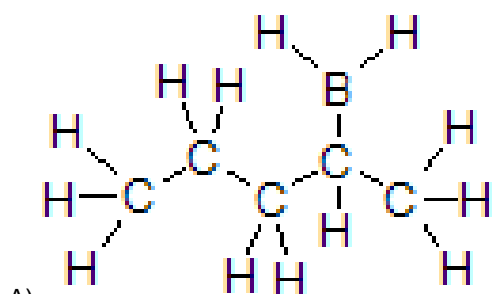
- A) L'élément le plus électronégatif se situe en bas et à droite du tableau périodique des éléments.
- B) La plupart des liaisons entre éléments organiques (C, N, O, S ...) ne sont pas polarisées.
- C) Les effets mésomères sont généralement plus intenses que les effets inductifs.
- D) Plus un atome est volumineux plus il est polarisable.
- E) Aucune réponse vraie.

QCM 4 : Parmi les formes mésomères suivantes, lesquelles sont correctes ?



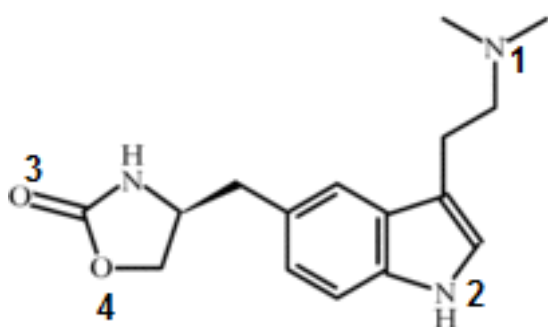
E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 5 : parmi les formules de Lewis suivantes, lesquelles sont correctes ?



E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 6 : Concernant la molécule de Zolmitriptan ci-dessous, indiquez les propositions vraies



A) L'atome 1 est hybridé sp^2 et reçoit 3 effets inductifs donneurs des groupements carbonés qu'il lie.

B) L'atome 2 a un effet mésoforme donneur, et est hybridé sp^2 avec un doublet non liant délocalisé.

C) Les oxygènes 3 et 4 ont le même degré d'hybridation, mais l'aspect localisé ou délocalisé des doublets non liants est différent.

D) Si l'atome 2 liait un hydrogène supplémentaire, il serait chargé positivement (sous la forme $R-N(+)H_2-R$).

E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 7 : Parmi les propositions suivantes lesquelles sont correctes ?

A) Lorsque l'atome d'azote ne respecte pas sa valence principale, il faut écrire une charge formelle

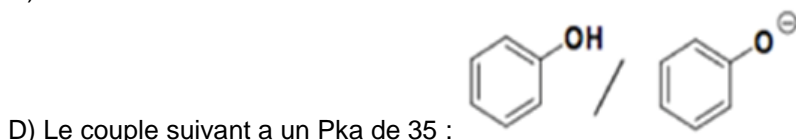
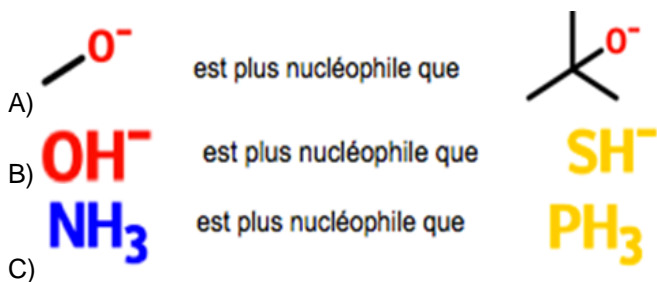
B) Les formes limite de résonance sont traduites par une unique représentation de Lewis.

C) Les orbitales moléculaires sont construites à partir d'orbitales atomiques des atomes d'une molécule

D) Une liaison triple est constituée de 6 électrons (2π et 4σ)

E) Aucune de ces réponses n'est correcte

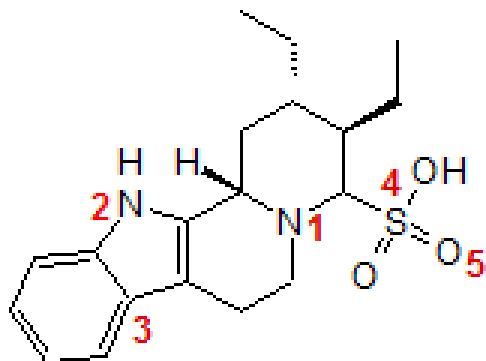
QCM 8 : Parmi les propositions suivantes donnez l'ensemble des items vrais.



E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 9 : Donnez les réponses vraies

- A) Les atomes soulignés sont hybridés sp^3 NH3 / H2O / SH6 / CH2OH
B) Dans le phénol tous les carbones sont hybridés sp^2 sauf celui portant l'alcool
C) Les atomes hybridés sp^3 ont une structure géométrique bipyramidale triangulaire
D) Les atomes de VSEPR AX_mE_n où $n+m = 4$ peuvent être hybridés sp^3 si un doublet non liant est délocalisé.
E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 10 : Parmi les propositions suivantes concernant l'hybridation de cette molécule donner les vraies.

- A) les atomes d'azote (1) et (2) ont la même hybridation
B) L'atome (3) est hybridé sp^3
C) Le soufre (4) possède un doublet non liant conjugué
D) L'oxygène (5) est hybridé sp^2 et un de ses doublets non liants est délocalisé
E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 11 : A propos des molécules suivantes, donner les propositions correctes.

1 / F- 2 / CN- 3 / C6H5S- 4 / Br- 5 / CH3CH2SH

- A) F- est plus nucléophile que Br- car il est plus électronégatif
B) C6H5SH est plus acide que CH3CH2SH
C) Un classement par nucléophilie croissante pourrait être 2/1/3/4.
D) Br- est moins nucléophile que F- parce que les électrons y sont moins concentrés.
E) Aucune de ces propositions n'est correcte

Correction : Atomes, molécules et structures : Représentation, Géométrie et hybridation, Polarisation et effets électroniques**2011 – 2012****QCM 1 : Réponse E**

- A) Faux : il manque les doublets non-liants.
B) Faux : il manque une charge formelle positive sur l'atome d'azote inclus dans le cycle.
C) Faux : les atomes de carbone ne sont pas clairement explicités.
D) Faux : il manque un doublet non-liant sur l'atome d'oxygène en bas à gauche.
E) Vrai

QCM 2 : Réponses BD

- A) Faux : c'est une couche externe.
B) Vrai
C) Faux : il s'agit d'une liaison ionique.
D) Vrai

QCM 3 : Réponses CD

- A) Faux : En haut et à droite.
B) Faux : elles sont souvent polarisées, de par la différence d'électronégativité entre les atomes (notamment la liaison carbone-hétéroatome).
C) Vrai : L'effet mésomère généralement est plus puissant.
D) Vrai : comme son cortège électronique est plus éloigné du noyau (le volume dépend du rayon), la couche de valence est donc plus facilement sujette à être déplacé par la présence d'atomes électronégatifs.

QCM 4 : Réponses ACD

- A) Vrai
B) Faux : non-respect des lois de conservation des charges et de la matière.
C) Vrai
D) Vrai (même si la molécule semble changer de tête d'une forme à l'autre. Pour la culture G, ce n'est pas observable en réalité à cause du caractère partiel de la double-liaison qui se forme en-dehors du cycle. Mais ce n'était pas le but du QCM donc comptez vrai).

QCM 5 : Réponse E

- A) Faux : il manque la case vacante sur l'atome de Bore.
B) Faux : une charge formelle positive sur le carbone n'a pas lieu d'être.
C) Faux : les atomes de carbone ne sont pas représentés correctement..
D) Faux : il manque les DNL.
E) Vrai

QCM 6 : Réponse BC

- A) Faux : hybridé sp^3 (VSEPR AX_3E).
B) Vrai
C) Vrai
D) Faux : Il n'y aurait pas d'alternance donc d'effet mésomère. On aurait par contre un effet inductif attracteur de la part de N^+ .

QCM 7 : Réponses AC

- A) Vrai : par exemple dans NH_4^+ , la valence principale (1 DNL et 3 doublets liants) n'est pas respectée (on a alors 4 doublets liants).
B) Faux : plusieurs représentations de Lewis.
C) Vrai
D) Faux : 4π et 2σ

QCM 8 : Réponse A

- A) Vrai : bien moins d'encombrement stérique.
B) Faux : Le soufre se situe plus bas dans le tableau périodique : il est donc plus nucléophile.

C) Faux : l'azote se trouve plus au-dessus dans le tableau périodique : il est donc moins nucléophile que le phosphore.

D) Faux : un PKa de 10. Le raisonnement à avoir était que la mésomérie permet de délocaliser (donc stabiliser) la charge négative de la base. Et comme on le sait : Base stabilisée = base plus faible = acide plus fort. Ce couple ne peut donc avoir un pKa aussi haut que 35 (trop basique). Mais cet item est aux limites du programme puisque le professeur ne demanderait probablement pas un tel raisonnement au concours. Bravo à ceux qui ont eu juste ;)

QCM 9 : Réponse E

A) Faux : Ni le soufre ni le carbone ne sont sp³. (Le carbone est hybridé sp² et le soufre est d'un état d'hybridation hors programme PAES).

B) Faux : tous sp², celui qui porte l'alcool car il est sp.

C) Faux : tétraédrique.

D) Faux : si un doublet non-liant est délocalisé, on abaisse l'état d'hybridation de 1. Donc ici cela donnerait sp².

E) Vrai

QCM 10 : Réponse E

A) Faux : L'atome n°2 est hybridé sp² avec un DNL délocalisé par alternance π - sigma - π alors que le n°1 est hybridé sp³ avec un DNL localisé.

B) Faux : L'atome 3 est de type VSEPR AX₃, il est donc hybridé sp².

C) Faux : Le soufre ne possède aucun doublet non-liant, et encore moins conjugué (pas d'alternance favorable à la mésomérie).

D) Faux : l'atome d'oxygène 5 ne peut délocaliser l'un de ses doublets non-liants, puisqu'il n'y a pas d'alternance favorable à la mésomérie.

QCM 11 : Réponse B

A) Faux : l'électronégativité diminue la nucléophilie (car le rayon atomique l'augmente).

B) Vrai : la présence d'un cycle aromatique favorise l'acidité du C₆H₅SH

C) Faux : F⁻ est très peu volumineux, il devrait donc être placé en première position. Le "vrai" ordre à donner est aux limites du programme (il est difficile de comparer la nucléophilie de CN⁻ et de Br⁻).

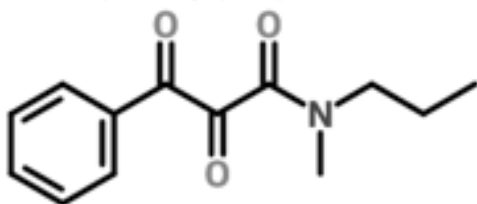
D) Faux

2. Fonctions chimiques et nomenclature

2011 – 2012 (Pr. Thomas)

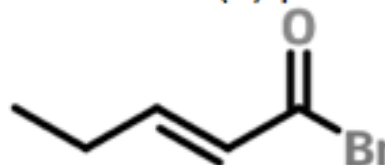
QCM 1 : Parmi les molécules suivantes, lesquelles sont associées à leur nom IUPAC correct ?

1,2,3-trioxo-3-phénylpropanamine



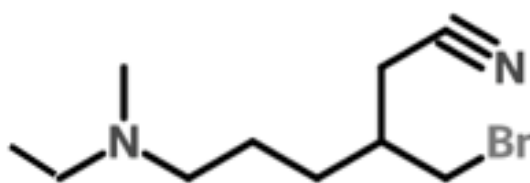
A)

Bromure de (Z)-pent-2-énoyle



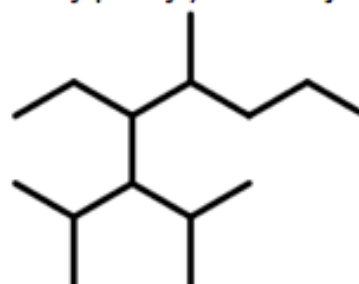
B)

6-amino-3-bromoéthylhexanitrile



C)

3-(diméthylpentyl)-4-méthylheptane

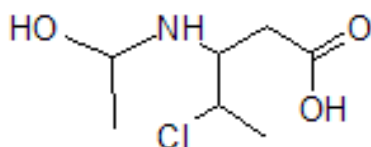


D)

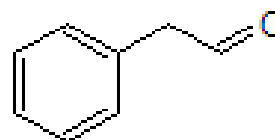
E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 2 : Parmi les molécules suivantes, lesquelles sont associées à leur nom IUPAC correct ?

acide 4-chloro-3-[(1-hydroxyéthyl)amino]pentanoïque phénylacétaldéhyde

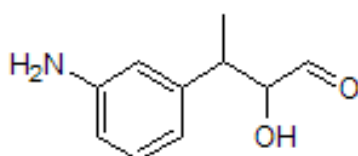


A)



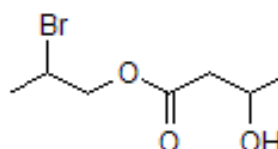
B)

2-hydroxy-3-(2-aminophényl)butanal



C)

2-bromopropanoate de 3-hydroxybutane



D)

E) Aucune de ces propositions n'est correcte

Correction : Fonctions chimiques et nomenclature

2011 – 2012

QCM 1 : Réponse E

- A) Faux : N-methyl-2,3-dioxo-3-phenyl-N-propylpropanamide. (l'ordre alphabétique !)
- B) Faux : Bromure de (E) pent-2-ène.
- C) Faux : 3-(bromoethyl)-6-[ethyl(methyl)amino]hexanenitrile (un peu dur!).
- D) Faux : 4-ethyl-2,5-dimethyl-3-(propan-2-yl)octane (un peu dur aussi!)
- E) Vrai

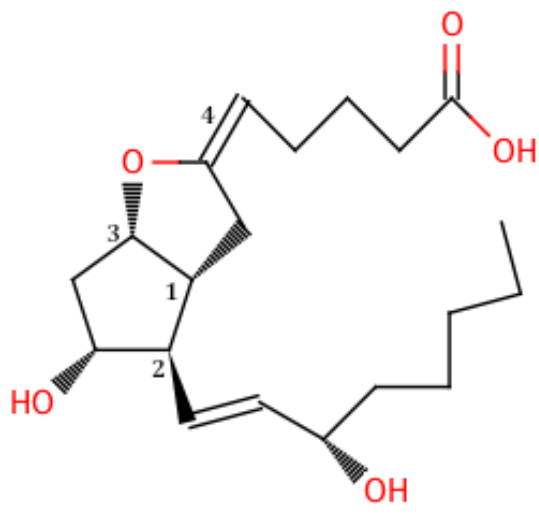
QCM 2 : Réponse A

- A) Vrai
- B) Faux : c'est un nom trivial, pas IUPAC. Le bon est : 2-phényl-éthanal
- C) Faux : 3-(3-aminophényl)-2-hydroxybutanal..
- D) Faux : 3-hydroxybutanoate de 2-bromo-propane.

3. Isomérisation, Tautomérisation et Stéréoisomérisation

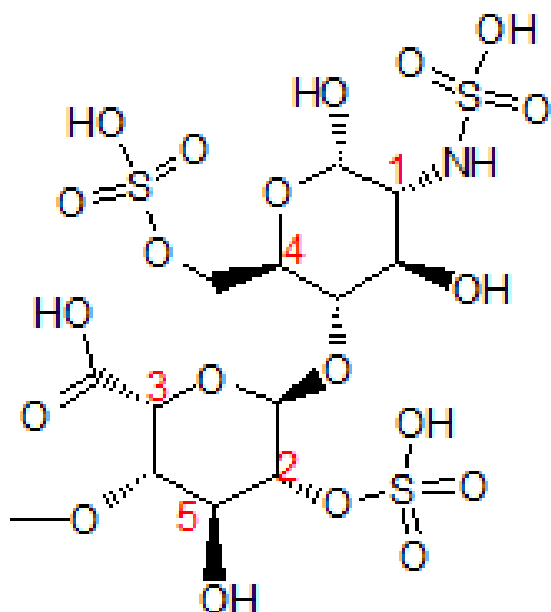
2011 – 2012 (Pr. Thomas)

QCM 1 : Donnez la configuration absolue des carbones :



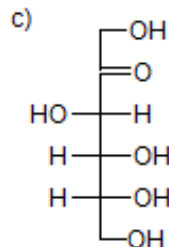
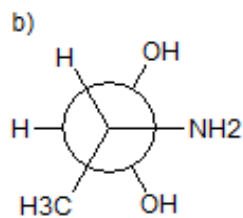
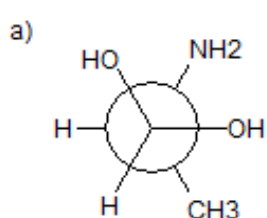
- A) 1 : R.
- B) 2 : S.
- C) 3 : S.
- D) 4 : Z.
- E) Aucune réponse vraie.

QCM 2 : Concernant les configurations absolues des carbones asymétriques, donnez la réponse exacte.

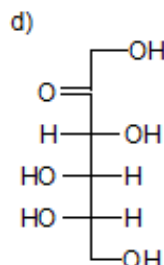
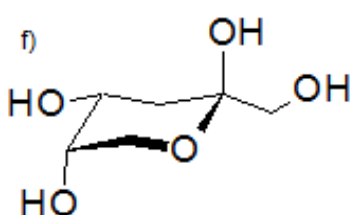
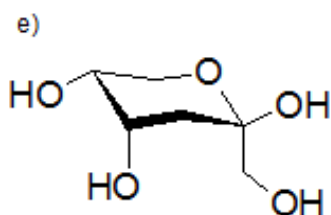


- A) 1S 2S 3S 4S 5S.
- B) 1R 2S 3R 4R 5R.
- C) 1R 2R 3R 4R 5S.
- D) 1S 2R 3S 4S 5R.
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 3 : Parmi les propositions suivantes, lesquelles sont correctes ?

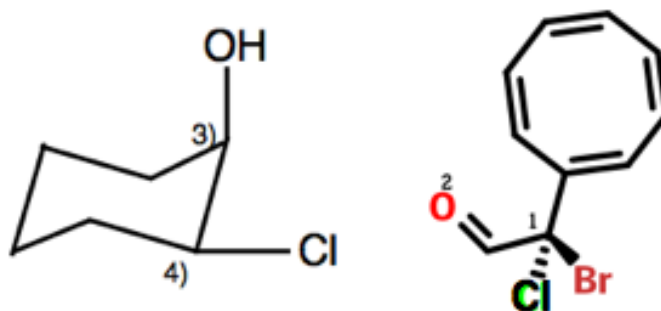


- A) a et b sont des énantiomères
- B) c et d sont des diastéréoisomères
- C) e et f sont des stéréoisomères de conformation
- D) e et f sont des énantiomères
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte



QCM 4 : Parmi les propositions suivantes donnez l'ensemble des items vrais.

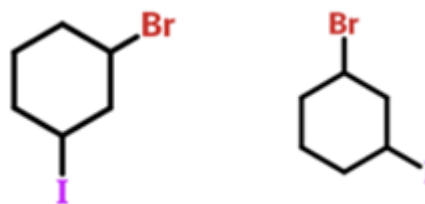
- A) Le carbone 1 est de configuration R
 B) L'oxygène 2 possède un doublet délocalisé
 C) Le carbone 3 est de configuration R
 D) Le carbone 4 est de configuration S
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

**QCM 5 : Parmi les propositions suivantes donnez l'ensemble des items vrais.**

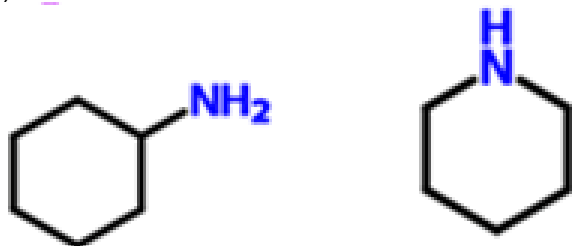
- A) Ces 2 molécules sont des isomères de chaînes :



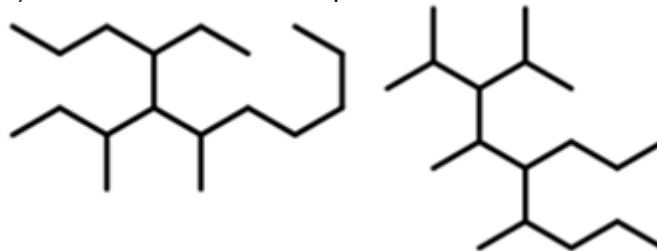
- B) Ces 2 molécules sont des isomères de positions :



- C) Ces 2 molécules sont des isomères de fonctions :



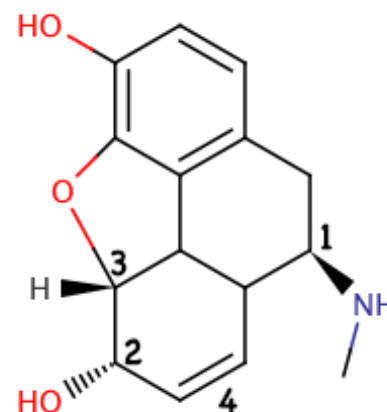
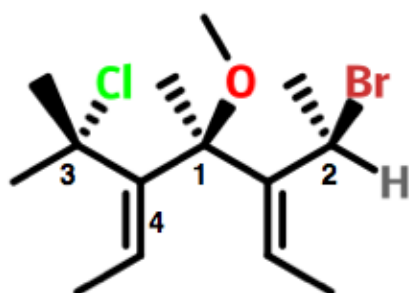
- D) Ces 2 molécules ne sont pas des isomères :



- E) Aucune de ces propositions n'est correcte

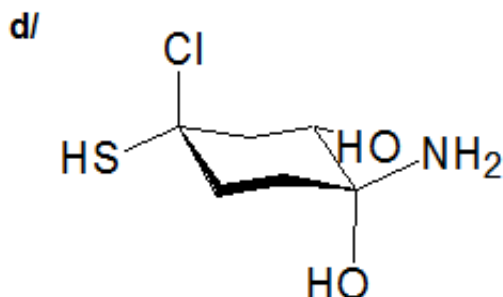
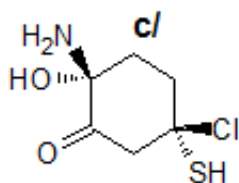
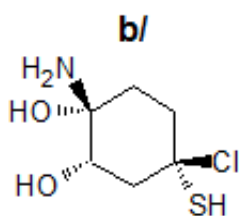
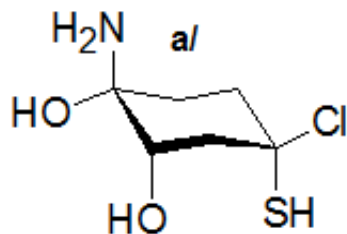
QCM 6 : Donnez les items vrais à propos de ce dérivé de la morphine synthétisé par un toxicot :

- 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) La double liaison est de configuration Z
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

**QCM 7 : Donnez les items vrais :**

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

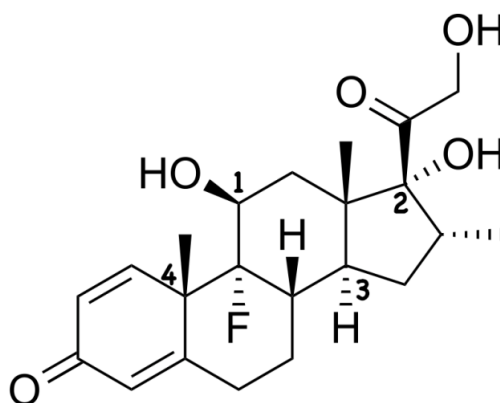
QCM 8 : Donnez les réponses vraies concernant les propositions suivantes :



- A) a et d sont des énantiomères
- B) a et b sont des stéréoisomères de configuration
- C) c est obtenue par action de CrO_3 , H_2SO_4 , H_2O sur b
- D) b et d sont des diastéréoisomères
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte

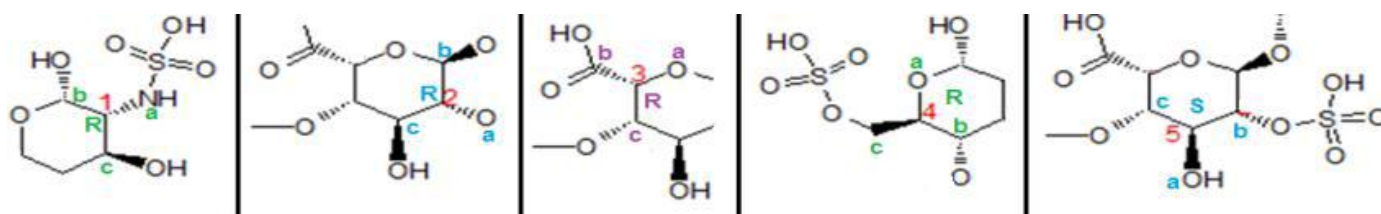
QCM 9 : Donnez les items vrais à propos de la dexaméthasone.

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



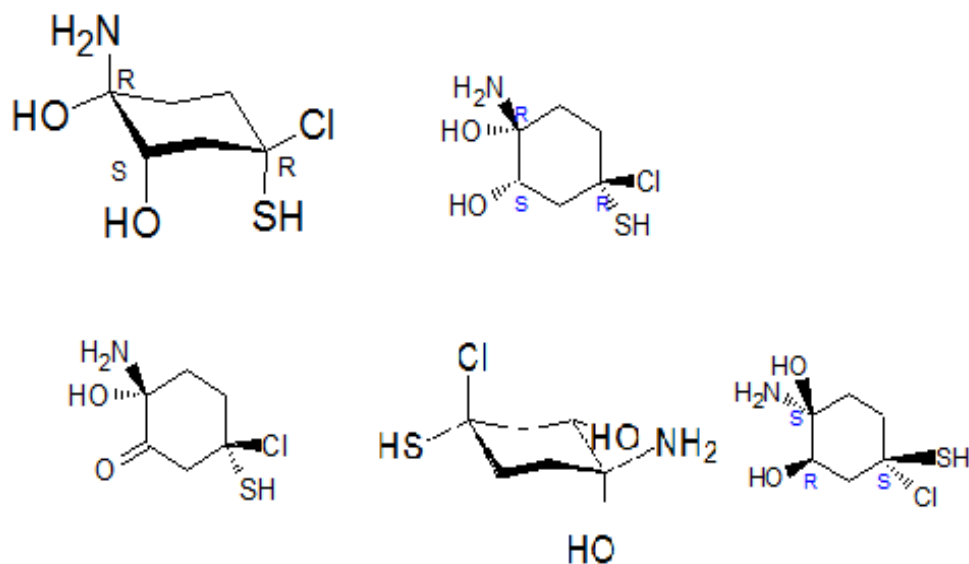
Correction : Isomérisie, Tautomérisie et Stéréo-isomérisie

2011 – 2012

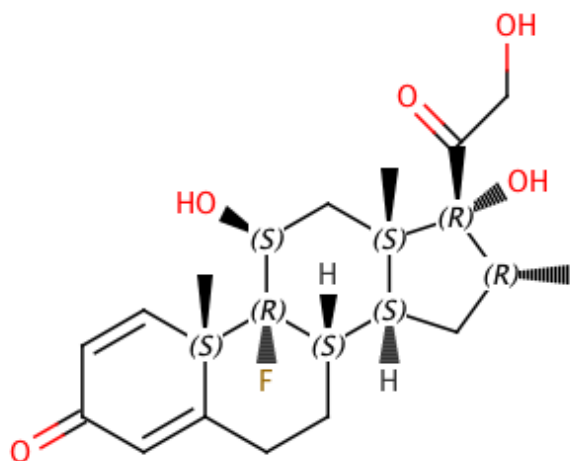
QCM 1 : Réponses ACA) VraiB) Faux : c'est un peu hors programme (et le prof ne piège pas dessus au concours), mais deux liaisons simples priment sur une liaison double (même système pour les liaisons triples).C) VraiD) Faux : elle est E (le groupement prioritaire de chaque côté de l'insaturation)**QCM 2 : Réponse C**

A chaque fois l'élément H n'est pas représenté. Il est en avant pour les carbones 1, 2, 3 ce qui entraîne une inversion de la configuration S devient R. Il est en arrière pour 4 et 5 ce qui n'entraîne pas d'inversion de configuration.

QCM 3 : Réponses ADA) Vrai : a est S et b est R.B) Faux : ils sont énantiomères : tous leurs carbones asymétriques sont inversés. (Attention, ceux aux extrémités ne sont pas asymétriques car ils ont deux hydrogènes liés à eux)C) Faux : on ne peut pas passer de l'une des chaises à l'autre par simple rotation et modification de conformation.D) Vrai : toutes les configurations absolues des carbones asymétriques sont inversées entre les deux molécules.**QCM 4 : Réponses ACD**A) Vrai : a : Br ; b : Cl ; c : C=OB) Faux : Les doublets non-liants de l'oxygène ne participent à aucune délocalisation mésomère.C) Vrai : a : OH ; b : C — Cl ; c : C — CD) Vrai : a : Cl ; b : C — OH ; c : C — C**QCM 5 : Réponse E**A) Faux : ces deux molécules sont identiques.B) Faux : ces deux molécules sont identiques.C) Faux : ces deux molécules ne sont pas isomères (C₆H₁₃N contre C₅H₁₁N).D) Faux : ces deux molécules sont des isomères de chaîne ; elles ont la même formule brute : C₁₈H₃₈.E) Vrai**QCM 6 : Réponses ABCD**A) Vrai : a = N ; b = C — (C, C, H) ; c = C — (C, H, H)B) Vrai : a = O ; b = C — (C — O, C, H) ; c = C — (= C, H).C) Vrai : a = O ; b = C — (C — O, C, H) , c = C — (C, C, H).D) Vrai**QCM 7 : Réponse A**C) Faux : Ce carbone n'est pas asymétrique !!!! Le jour du concours, soyez attentif !!!!**QCM 8 : Réponses C**A) Faux : c'est la même molécule.B) Faux : les molécules sont identiques.C) VraiD) Faux : molécules identiques



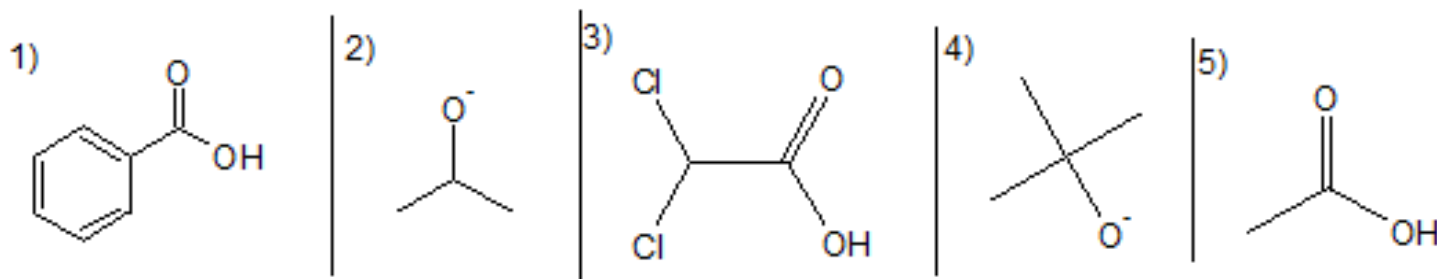
QCM 9 : Réponses ABD



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

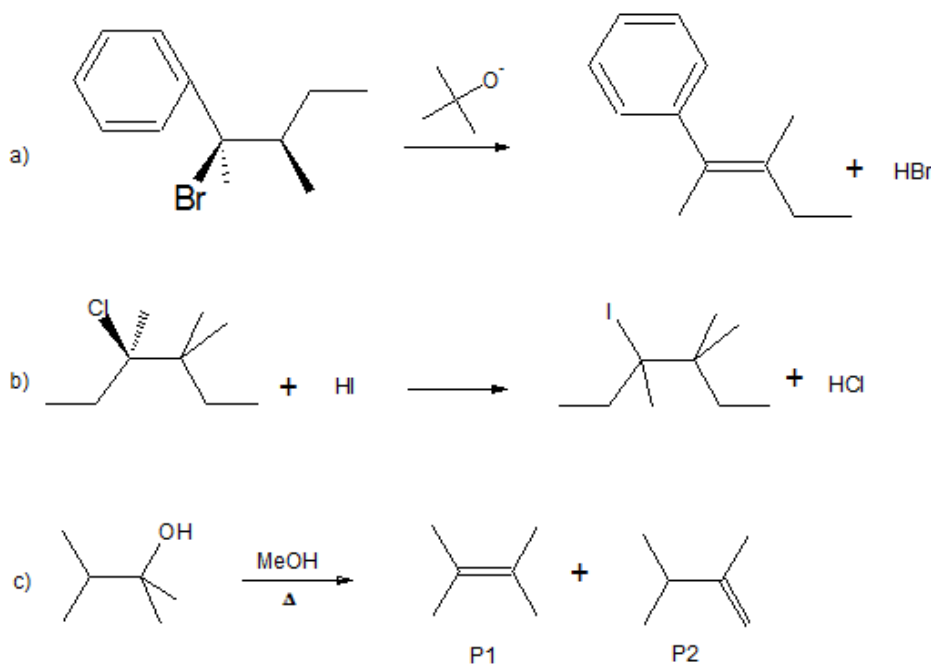
2011 – 2012 (Pr. Thomas)

QCM 1 : Classez les molécules suivantes par acidité croissante.



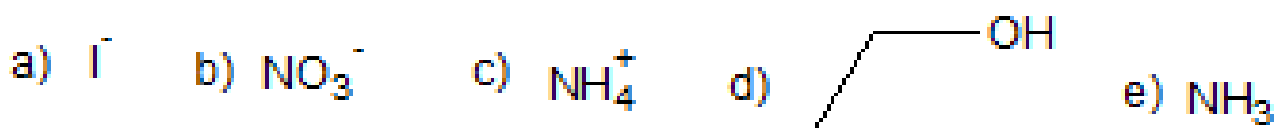
- A) 1 – 3 – 2 – 5 – 4
 B) 4 – 2 – 5 – 1 – 3
 C) 4 – 2 – 3 – 1 – 5
 D) 2 – 4 – 3 – 5 – 1
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 2 : A propos des réactions suivantes, donnez les propositions vraies.



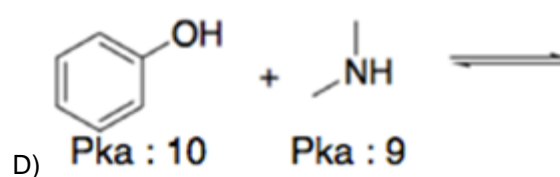
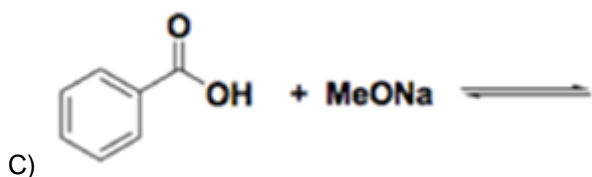
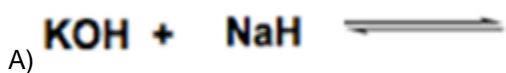
- A) La réaction (a) (E2) est une réaction stéréospécifique car elle ne donne qu'un produit majoritaire dont la configuration dépend de celle du substrat
 B) La réaction (b) (S_N) est une réaction stéréosélective car on forme les deux stéréoisomères dans des proportions équivalentes
 C) La réaction (c) (E1) est une réaction régiosélective car on forme le produit le plus stable majoritairement
 D) De ce fait, on forme majoritairement le produit P2
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 3 : Classez les molécules suivantes par électrophilie décroissante :



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

QCM 4 : Donner les réactions fortement déplacées vers la droite ($K_R > 10^4$).



E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 5 : Donnez les vraies

Donnée : L'atome d'Aluminium ne participe pas à une liaison de coordinance dans la molécule AlCl_3 et il participe à deux liaisons de coordinance dans la molécule LiAlH_4 . $Z(\text{Zn}) = 30$.

A) LiAlH_4 et AlCl_3 sont tous deux des acides de Lewis grâce à l'atome d'aluminium

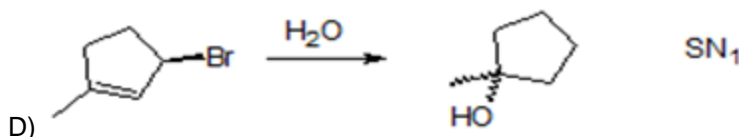
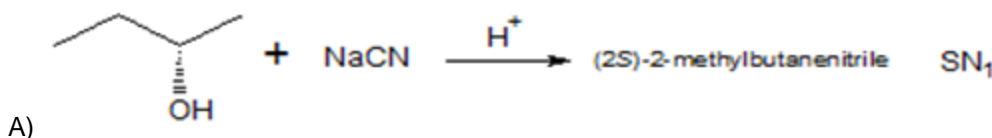
B) ZnCl_2 est un acide de Lewis à 2 cases quantiques vides

C) La réaction d'élimination du 2-bromoéthylbenzène avec EtONa est une E1 par stabilisation du carbocation par mésomérie

D) La trans-esterification passe par une activation électrophile en milieu acide

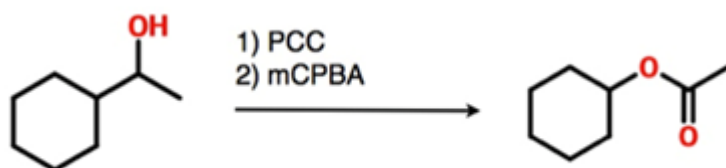
E) Aucune des propositions n'est correcte

QCM 6 : Pour les réactions suivantes indiquez lesquelles sont correctes.



E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 7 : Donnez les items vrais :



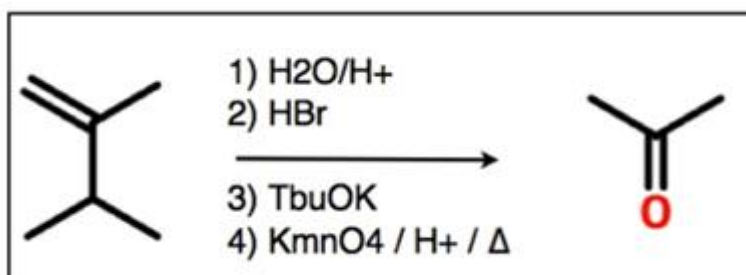
A) La réaction 1 est une réaction de réduction de l'alcool

B) La réaction 1 permet de transformer l'alcool en ester

C) La réaction 2 est régiosélective

D) La réaction 2 est une réaction de Bayer Villiger

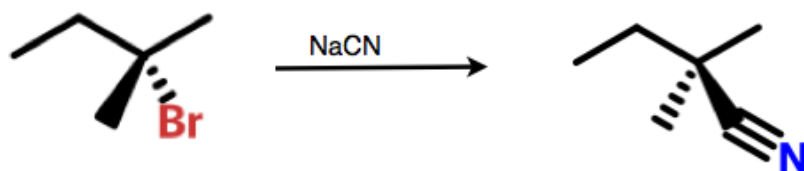
E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 8 : Donner les vraies :

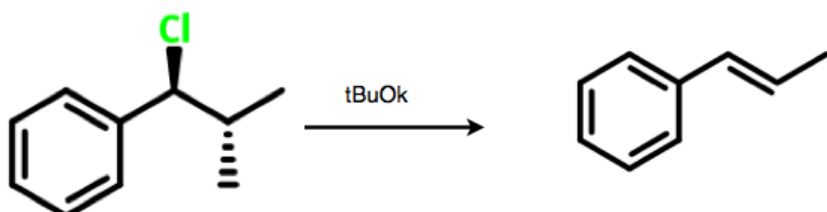
- A) Dans la réaction 1 la règle de Markovnikov s'applique .
 B) La réaction 2 est réalisable même si l'alcool est un mauvais nucléfuge
 C) Le réactif de la réaction 3 (tBuOK) est un nucléophile fort base forte et la réaction est une E_2
 D) La réaction 4 est coupure oxydante directe donnant 2 produits identiques
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 9 : Donnez les réactions vraies :

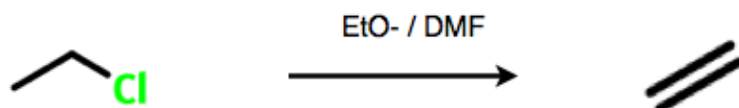
A)



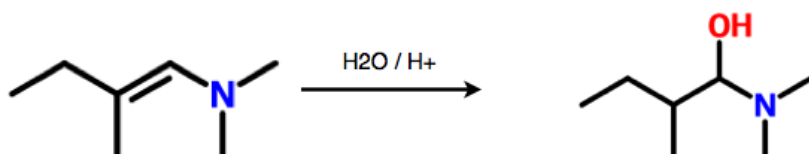
B)



C)



D)



E) Aucune de ces réponses n'est correcte

Correction : Réactivité élémentaire : Réactions électrophiles / nucléophiles, acido-basiques, d'oxydo-réduction**2011 – 2012****QCM 1 : Réponse B****4 – 2 – 5 – 1 – 3** (classement par acidité croissante)

On cherche à comparer l'acidité, de fait on va prendre la forme basique associée => C'est la forme chargée négativement.

Donc on met toutes les molécules sous forme négative (ici l'hydrogène capable de partir est toujours celui du OH) et on compare la stabilité de cette charge négative !

Molécule 1 : Effet mésomère attracteur de la fonction carboxylate + cycle aromatique : cela stabilise très bien la charge négative.

Molécule 2 : Effet inductif donneur des deux méthyles sur l'oxygène : effet déstabilisant.

Molécule 3 : Effet mésomère attracteur de la fonction carboxylate + effet inductif attracteur puissant du chlore : c'est très probablement le plus acide.

Molécule 4 : Effet inductif donneur des trois méthyles sur l'oxygène : c'est le moins acide, très instable.

Molécule 5 : Effet mésomère attracteur de la fonction carboxylate : assez stabilisant.

QCM 2 : Réponses AC

A) Vrai : Les réactions E2 sont stéréospécifiques ANTI.

B) Faux : La définition de la stéréo-sélectivité est de ne pas donner de mélange racémique.

C) Vrai : Lors d'une élimination on forme majoritairement l'alcène le plus substitué (le plus stable)

D) Faux

QCM 3 : Réponse E

Bon ordre : c) d) b) e) a)

c) est le plus électrophile puisqu'il est chargé +

d) méthanol n'est pas un électrophile et très légèrement nucléophile il est très mauvais.

b) NO₃⁻ avec N chargé + et 2 O chargés – avec une délocalisation entre les 3 Oxygènes.

e) NH₃ dispos d'un doublet non liant localisé

a) I⁻ très bon nucléophile

Cf page 105 livre de cours du prof

QCM 4 : Réponses BC

A) Faux : ce sont deux bases fortes.

B) Vrai : H⁻ est une base ultra-forte, même sans connaître les pKa il était possible de deviner que la réaction pouvait avoir lieu avec l'hydrogène plutôt acide lié au soufre.

C) Vrai : MeO⁻ : base très forte et le pKa de l'acide carboxylique est suffisamment petit (environ égal à cinq).

D) Faux : Les alcools sont très difficile à protonner contrairement aux amines, le phénol jouera donc le rôle d'acide.

Mais le pKa de la base est inférieur au pKa de l'acide, donc pas de réaction !

QCM 5 : Réponses BD

A) Faux : LiAlH₄ n'a pas de case vacante, elles sont comblées par les ions hydrure !

B) Vrai : comme son homologue le magnésium, le Zinc possède une couche de valence de type 4s² 4p⁰. En valence secondaire, il se retrouve avec deux cases vacantes et deux électrons de valence.

C) Faux : il n'y a pas de mésomérie possible, le carbone est primaire, la réaction serait une E2.

D) Vrai

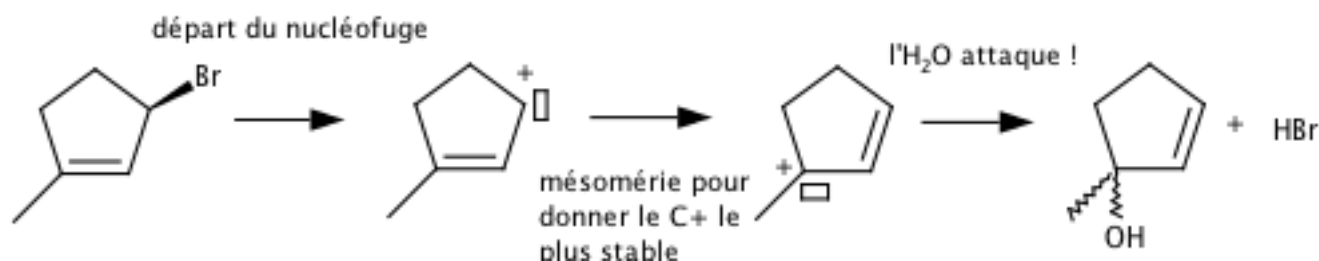
QCM 6 : Réponses CD

A) Faux : il manquerait l'énantiomère si c'était une SN1.

B) Faux : C'est bien une SN2 mais on rajoute un méthyl (et non un éthyl) !

C) Vrai : LDA = base très forte non nucléophile. DMF = solvant polaire aprotique. La E2 est très favorisée ! On doit former l'alcène Z car l'hydrogène partant est ici situé en syn du chlore (il aurait dû être en anti pour former l'alcène E, et doit être en anti pour que la E2 se passe).

D) Vrai : mécanisme :



QCM 7 : Réponses CD

- A) Faux : d'oxydation.
- B) Faux : elle transforme un alcool en cétone.
- C) Vrai : puisqu'elle ne pourra agir à droite de la cétone.
- D) Vrai

QCM 8 : Réponses ABD

- A) Vrai : cette règle est valable pour la réaction d'hydratation.
- B) Vrai : par attaque du H⁺ de HBr sur l'oxygène. L'ion H₂O⁺ devient alors un très bon nucléofuge.
- C) Faux : le tBuOK est un nucléophile **très faible** (car très encombré). C'est bien une réaction E2.
- D) Vrai

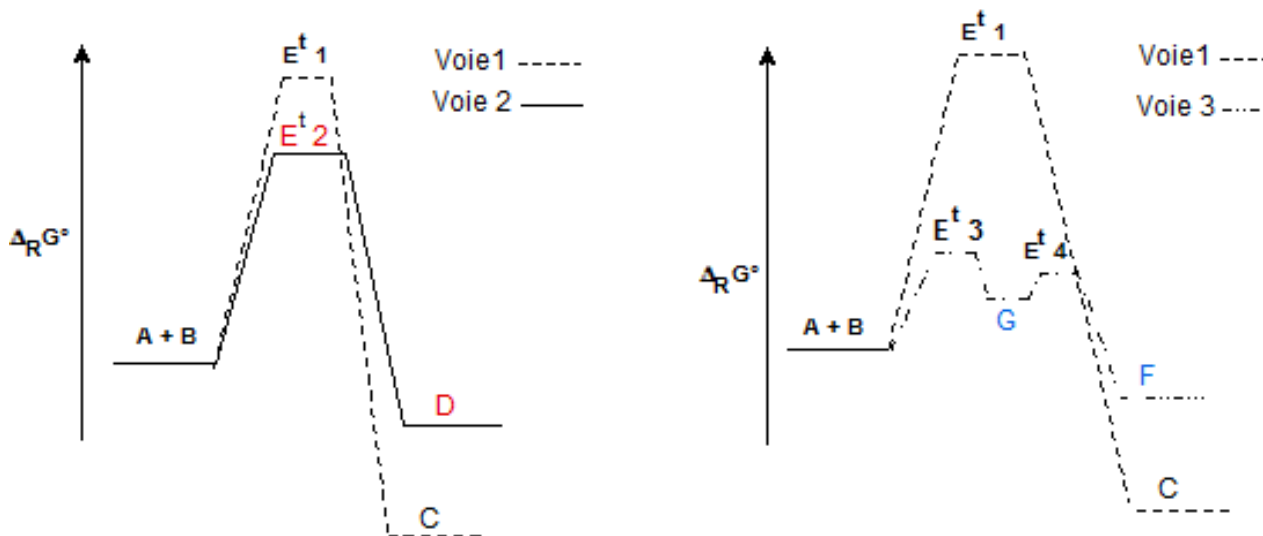
QCM 9 : Réponse D

- A) Faux : C'est une SN1 car CN⁻ est un nucléophile fort base faible donc racémisation
- B) Faux : On ne peut pas éliminer, d'un côté il y a déjà un carbone quaternaire, de l'autre il n'y a pas de H en anti.
- C) Faux : Ici on effectue une SN2 et non une E2. Pour effectuer une E2 il aurait fallu du chauffage.
- D) Vrai : car il y a mésométrie avec le doublet du N.
- E) Faux : car D vrai :)

5. Interactions moléculaires, Réactions chimiques

2011 – 2012 (Pr. Thomas)

QCM 1 : Parmi les propositions suivantes, en vous basant principalement sur le postulat de Hammond, concernant les voies réactionnelles suivantes, lesquelles sont correctes ?



- A) La voie 1 est la voie cinétiquement favorable
- B) Les états de transitions E3 et E4 se rapprochent structuralement de l'intermédiaire réactionnel G
- C) Si ces 3 voies réactionnelles sont renversables, on forme majoritairement F
- D) La cinétique de la voie 3 est dirigée par l'accès à l'état de transition E3
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 2 : Parmi les propositions suivantes donnez l'ensemble des items vrais

- A) Les solvants polaire aprotique comme le tétrahydrofurane sont donneurs et accepteurs de liaisons hydrogènes.
- B) Le Diméthylsulfoxyde est un solvant polaire protique
- C) Le Toluène possède un moment dipolaire très faible
- D) La dissociation d'un sel est la somme de 2 phénomènes : la dissolution et la solvatation
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 3 : Parmi les propositions suivantes donnez l'ensemble des items vrais

- A) Une réaction est chimiosélective lorsque le réactif ne transforme qu'une seule molécule du milieu
- B) Une réaction est régiosélective si elle conduit à des isomères de position dans des proportions différentes
- C) Une réaction est stéréosélective si elle conduit à des stéréo-isomères dans des proportions différentes
- D) Hammond a postulé que la structure de l'état de transition se rapprochera de celle de la molécule isolable la plus basse en énergie car c'est la plus stable
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 4 : Donnez les items vrais.

- A) Une réaction est dite stéréospécifique lorsqu'à partir de deux substrats stéréo-isomères, on obtient deux produits respectivement différents des substrats de départ et stéréo-isomères entre eux.
- B) Dans une SN2 il y a toujours inversion de Walden
- C) La règle de Saytzev nous impose de former l'alcène le plus substitué
- D) La dihydrogénation des alcynes avec du Pd de Lindlar est une réaction stéréosélective formant des alcènes E
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 5 : Donnez les réponses correctes.

- A) Sous contrôle thermodynamique, on étudie la stabilité des produits possibles, le plus haut en énergie étant minoritaire
- B) Sous contrôle cinétique, la voie qui est la plus rapide sera la voie la plus utilisée, son produit sera majoritaire
- C) Dans une SN1 la voie cinétiquement déterminante est l'attaque du carbocation par le nucléophile
- D) L'attaque du 2-chloro-2-méthylpropane par SH⁻ est cinétiquement plus favorable que l'attaque du 2-chloro-2-méthylpropane par CH₃OH
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte

Correction : Interactions moléculaires, Réactions chimiques**2011 – 2012****QCM 1 : Réponses BD**

- A) Faux : la voie 1 est la voie thermodynamiquement favorable. C'est à dire qu'elle conduit au réactif le plus stable. Cependant, son énergie d'activation est plus élevée que la voie 2, de fait elle sera plus lente. Donc la voie cinétiquement favorable est la voie 2.
- B) Vrai : les états de transitions se rapprochent structuralement de l'élément isolable le plus proche en énergie, donc ici l'intermédiaire réactionnel.
- C) Faux : si toutes les réactions sont renversables nous sommes sous contrôle thermodynamique, et on forme le produit le plus stable donc le plus bas en énergie, c'est-à-dire C.
- D) Vrai : l'état de transition le plus énergétique à franchir par la voie 3 est E3 qui mène à l'intermédiaire réactionnel G, E4 étant plus faible donc plus facile à franchir

QCM 2 : Réponse C

- A) Faux : seulement accepteurs
- B) Faux : polaire aprotique
- C) Vrai : il est apolaire !
- D) Faux : dissolution = dissociation puis solvatation.

QCM 3 : Réponses BC

- A) Faux : Une seule fonction de la molécule.
- B) Vrai
- C) Vrai
- D) Faux : La plus proche en énergie.

QCM 4 : Réponses AB

- A) Vrai
- B) Vrai : L'inversion de Walden fait partie du mécanisme réactionnel de la SN2. Par contre, il n'y a pas toujours inversion de configuration absolue !
- C) Faux : on peut former l'alcène inscrit dans une forme mésomère au détriment de l'alcène le plus substitué.
- D) Faux : elle forme des alcènes de configuration Z.
- E) Faux

QCM 5 : Réponses ABD

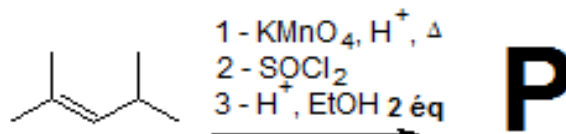
- A) Vrai : contrôle thermodynamique = on forme en majorité le produit le plus stable. Donc le plus haut en énergie (le moins stable) sera minoritaire.
- B) Vrai : contrôle cinétique = on forme en majorité le produit le plus rapidement créé.
- C) Faux : c'est le départ du nucléofuge qui est l'étape cinétiquement déterminante.
- D) Vrai : SH⁻, beaucoup plus nucléophile, aura beaucoup moins de mal à réagir sur le centre électrophile qu'une espèce non chargée donc moins nucléophile (et moins réactive).

6. Réactivité avancée

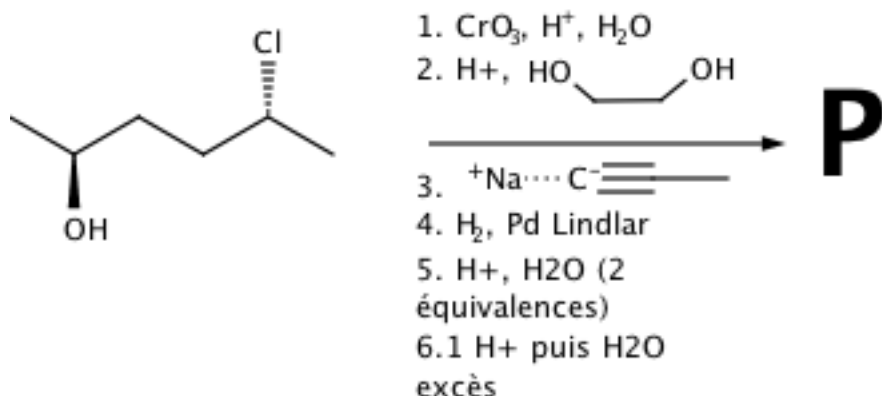
2011 – 2012 (Pr. Thomas)

QCM 1 : Concernant la chaîne de réaction suivante, donner les propositions vraies.

- A) La réaction 1 conduit à 2 acides carboxyliques.
 B) La réaction 3 permet de former un hémicétal et un ester.
 C) Le produit P est un diester.
 D) Les produits issus de la réaction 2 sont 2 chlorures d'acyle.
 E) Aucune de ces propositions n'est correcte



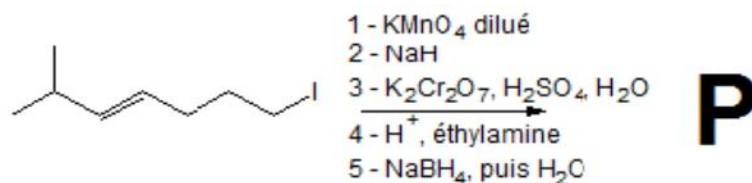
QCM 2 : Concernant la chaîne réactionnelle suivante donnez les propositions vraies.



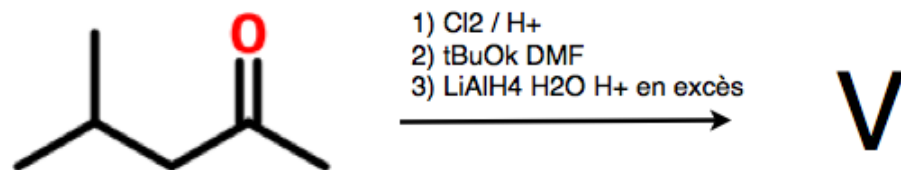
- A) Le produit P est le 6-hydroxy-5-méthylhexan-2-ol
 B) La réaction 3 entraîne une inversion de Walden et une inversion de configuration passant de R à S.
 C) Le produit P est le 6-hydroxy-5-méthylhexan-2-one
 D) La réaction 4 forme un composé de configuration Z, et c'est la seule configuration absolue notable sur le produit de cette même réaction 4
 E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 3 : Pour la chaîne réactionnelle suivante, donnez les propositions vraies

- A) Le produit P est linéaire, il s'agit du 4-iodobutanamine
 B) La réaction 2 permet la réalisation d'une SN2 intramoléculaire
 C) La réaction 3 conduit à la formation d'au moins une cétone
 D) Les réactions 4 et 5 conduisent à une amine primaire
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte



QCM 4 : Donnez les items vrais :



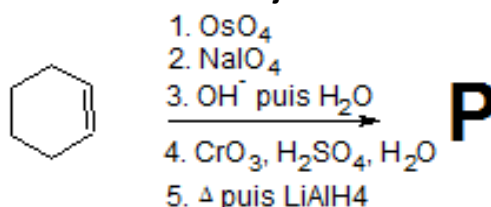
- A) La réaction 1 est une monobromation en alpha de la cétone.
 B) La réaction 2 est une E2
 C) Le produit V formé est le 4-méthylpent-3-èn-2-ol
 D) Le produit V formé est le 4-méthylpent-2,4-di-ol
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 5: Parmi les propositions suivantes indiquées lesquelles sont correctes.

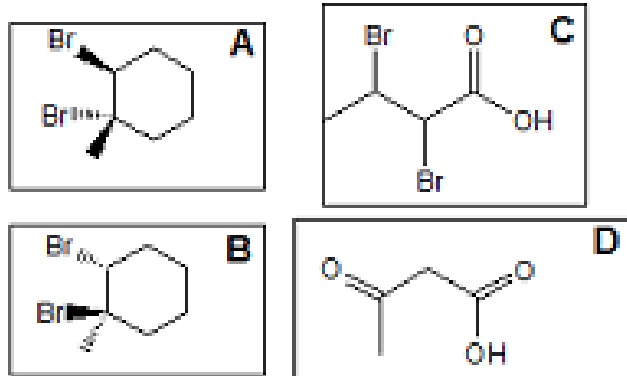
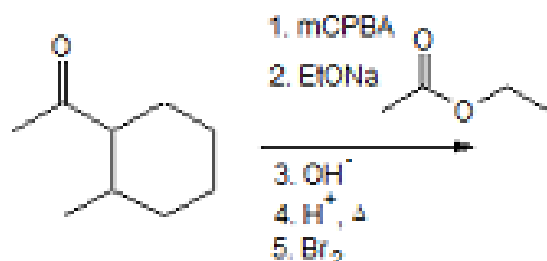
- A) La dibromation du propène conduit au (2R) 1,2-dibromopropane et au (2S) 1,2-dibromopropane en proportions racémiques
 B) La réaction stéréosélective de racémisation en alpha des carbonyles passe par un carbocation
 C) La réaction d'aldolisation s'observe dans la cyclisation des sucres
 D) La réaction de CH_3NH_3^+ avec OH^- est une réaction acido-basique au sens de Lewis
 E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 6 : Donner le produit majoritaire obtenu par la chaîne réactionnelle suivante. Ajout de H₂SO₄ à la réaction 5 (H₂SO₄, Δ puis LiAlH₄, H₂O)

- A) Le produit P est le cyclopentanol
 B) Le produit P est l'acide 2-hydroxycyclopentylméthanoïque
 C) La réaction 1+2 permet une osmylation oxydante
 D) La réaction 3 conduit à un diol géminé
 E) Aucune de ces propositions n'est correcte



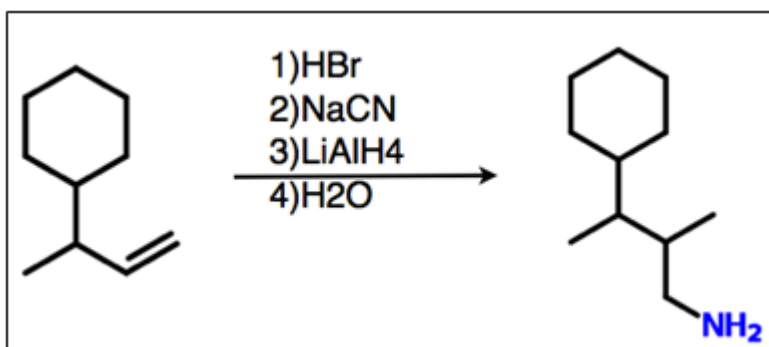
QCM 7 : Donner le ou les produits(s) majoritaire(s) formé(s) par la chaîne réactionnelle suivante.



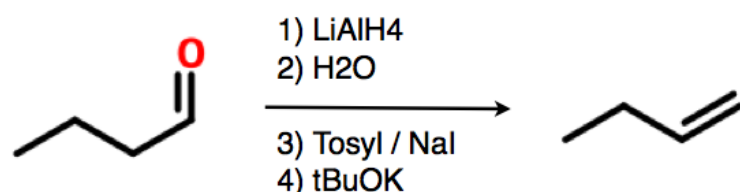
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 8 : Donner les vraies :

- A) La réaction 1 est une réaction qui suit la règle de Markovnikov
 B) La réaction 2 sera à coup sûr SN1 si l'on ajoute de l'éthanol comme solvant.
 C) La réaction (3+4) est une réduction de nitrile en amine
 D) La réaction (3+4) peut également s'effectuer sur des amides, le produit de la réaction sera un ester
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

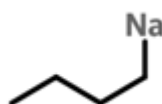


QCM 9 : Donner les vraies.

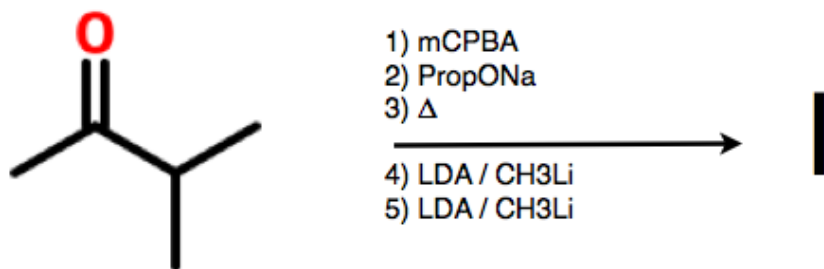


- A) Le produit de la réaction (1+2) est le suivant :
- B) Dans la réaction 3 on utilise le Tosyl car l'alcool est un mauvais nucléophile

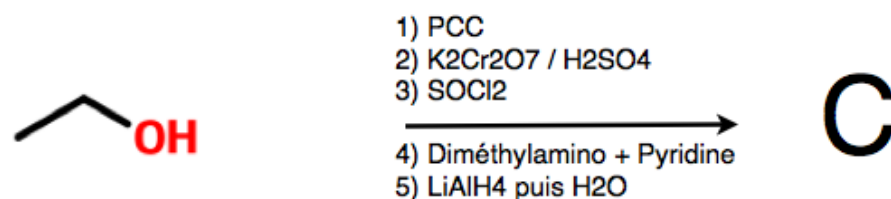
- C) Le produit de la réaction 3 est le suivant :



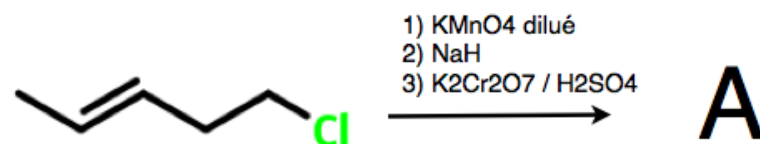
- D) Pour obtenir du formaldéhyde (méthanal) à partir du produit final de cette réaction j'ai le choix entre une osmylation oxydante ou une ozonolyse réductrice
 E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 10 : Donnez les items vrais :

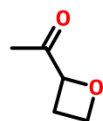
- A) Une fois dissocié, le réactif 2 est une base forte
B) Le produit I formé possède plus de carbone que le produit initial
C) Le produit I formé possède moins de carbone que le produit initial
D) Le produit I formé est le même que le produit I initial
E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 11 : Donnez les items vrais :

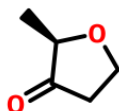
- A) En supprimant la réaction 1, le produit C reste le même.
B) La pyridine de la réaction 4 a pour rôle de piéger l'acide formé.
C) On peut remplacer le réactif 3 par du PCl₃
D) Le produit C formé est du diméthylamino
E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 12 : Donnez les items vrais.

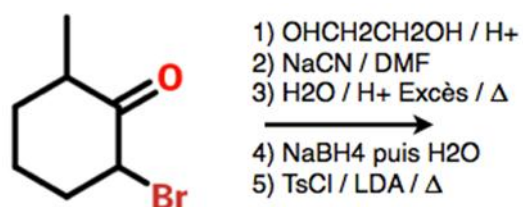
- A) La réaction 1 est une dihydroxylation anti
B) La réaction 3 est une réduction d'alcool secondaire en cétone
C) Le produit A obtenu est le suivant :



- D) On obtient majoritairement le produit A suivant :



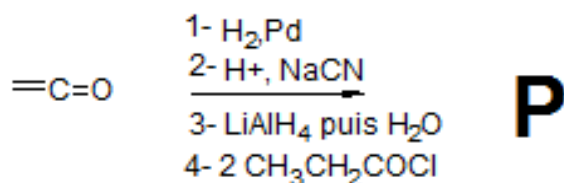
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 13 : Donnez les items vrais.

Z

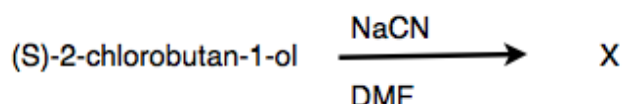
- A) La réaction 2 est une S_N2
B) Une des réactions se produisant en 3 est une décarboxylation
C) Le produit Z obtenu est le 1-méthylhexène
D) L'hydruire métallique de la réaction 4 ne fonctionne pas sur les acides
E) Aucune de ces réponses n'est correcte

QCM 14 : A propos de la chaîne réactionnelle suivante donner les propositions vraies.



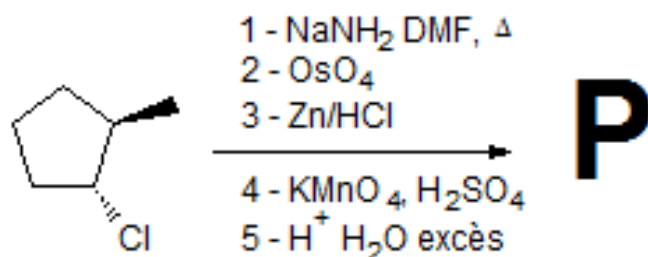
- A) La réaction 1 conduit à un hydruire parent de type alcane
- B) La réaction 2 passe par la formation d'un iminium
- C) La réaction 4 conduit à un produit P dont la fonction principale est une amide
- D) Le produit issu de la réaction 3 est le 1-aminopropan-2-ol
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte

QCM 15 : Donnez les items vrais.



- A) Le produit X obtenu est le (R)-2-ethyl-3-hydroxypropanenitrile
- B) La réaction est non stéréosélective
- C) Le produit X obtenu est le (S)-2-cyanobutanol
- D) On observe une racémisation
- E) Aucune de ces réponses n'est correcte

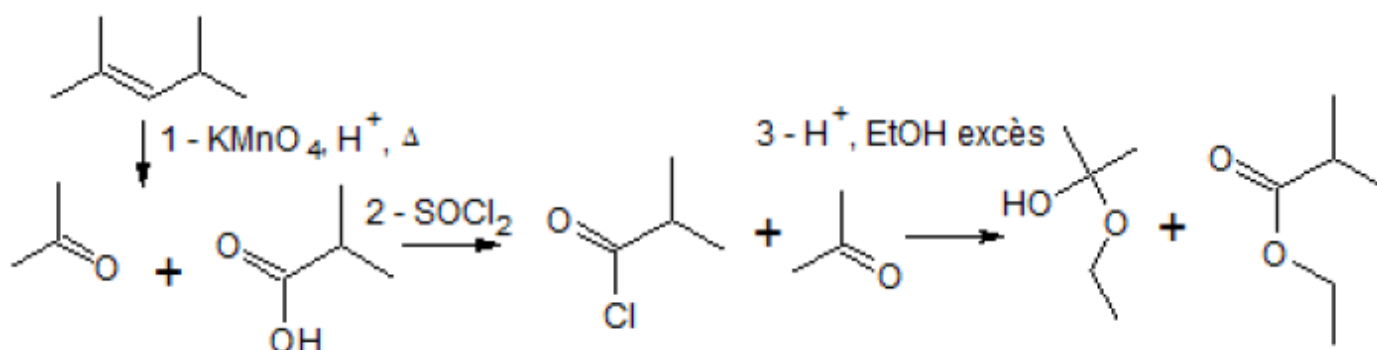
QCM 16 : Donnez les items vrais.



- A) La réaction 1, permet de former l'alcène le plus substitué du cycle
- B) Les réactions 2 et 3 permettent d'obtenir le même résultat qu'une ozonolyse réductrice
- C) Le produit de la réaction 4 est un diacide
- D) Les produits issus de la réaction 5 est le (3R) et (3S) 3-méthylcyclopentan-1,1,2,2-tétrol
- E) Aucune de ces propositions n'est correcte

Correction : Réactivité avancée

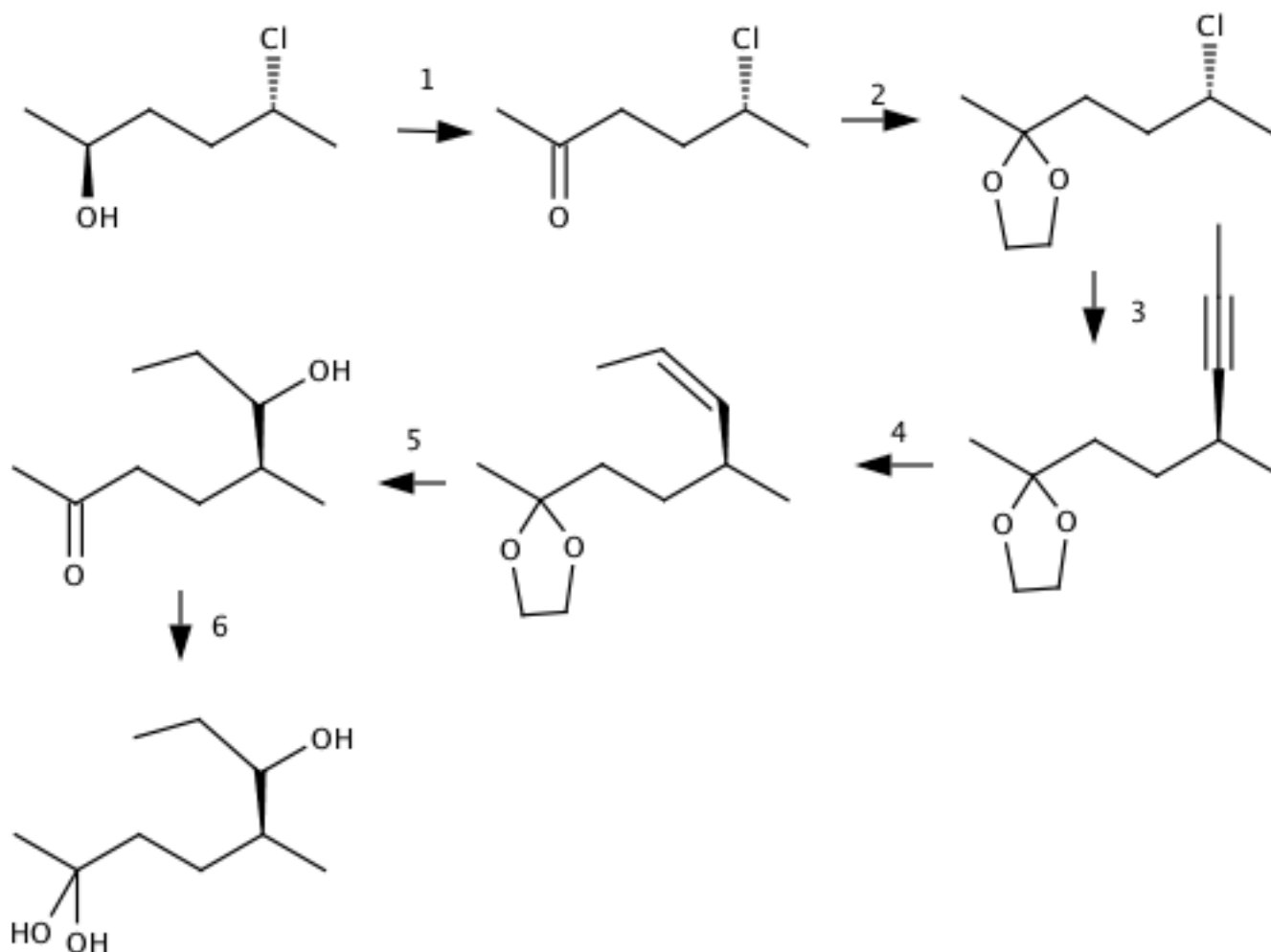
2011 – 2012

QCM 1 : Réponse B

La réaction 1 est une coupure oxydante on forme une cétone et un acide carboxylique, SOCl_2 va réagir sur l'acide carboxylique formant le chlorure d'acide correspondant, 2 équivalences d'éthanol. L'un se substitue au chlore sur le dérivé d'acide et l'autre par activation électrophile du carbonyle va réaliser une HEMI-Acétalisation.

A) Faux

B) Vrai : l'une des molécules d'éthanol va réagir avec le chlorure d'acyle pour former un ester. L'autre réagira avec la cétone pour former un hémiacétal.

C) Faux : on a deux produits différents.D) Faux : la cétone ne peut être chlorée.**QCM 2 : Réponses BC**

Oxydation de l'alcool secondaire en cétone, puis on a une protection de la cétone (par acétalisation intramoléculaire mais on s'en fout :)), ça nous permet de ne plus réagir sur la fonction tant qu'on a pas H^+ , H_2O .

On fait une S_N2 avec inversion de Walden et inversion de configuration.

On fait une dihydrogénation de l'alcyne en alcène de configuration Z, MAIS ce n'est pas pour autant qu'on perd la configuration du carbone.

Le produit final est le 6-hydroxy-5-méthyl-octan-2-one car on a 2 EQ H_2O , avec une équivalence de plus on aurait formé des diols géminés. H^+ se fixe sur le carbone le moins substitué de la double liaison pour former le produit le plus stable (application de la règle de Markovnikov).

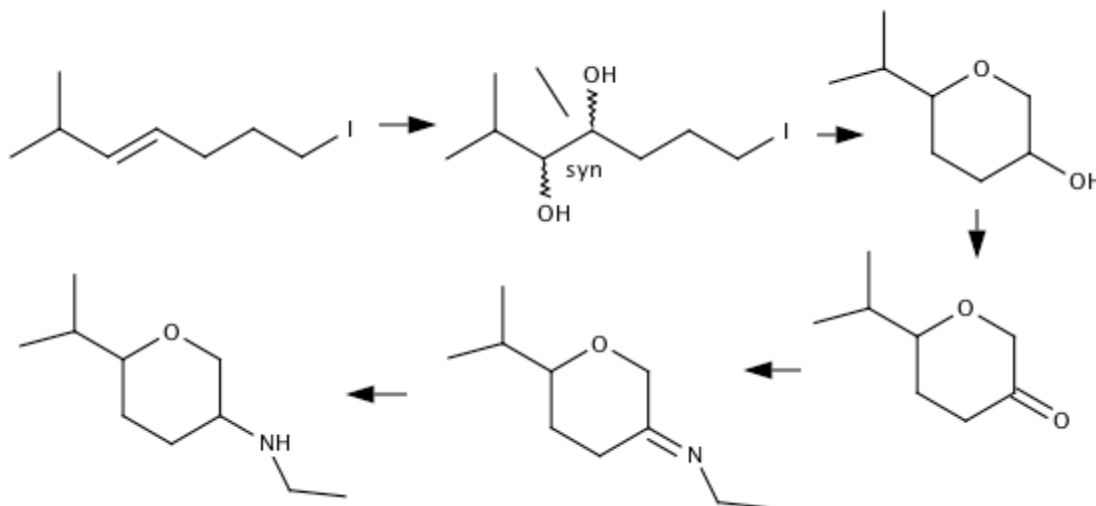
A) Faux : Voir réponse B

B) Vrai

C) Vrai

D) Faux

QCM 3 : Réponses BC



Formation de diols vicinaux + ENANTIOMERE déprotonation de OH et S_N2 intramoléculaire, on forme le cycle le plus stable à 6 (+ énantiomère non représenté). Attention à conserver les configurations des C^* . oxydation de l'alcool secondaire en cétone. Condensation à une amine primaire et formation de l'imine correspondante. Réduction de l'imine en amine correspondante qui est secondaire (+ énantiomère non représenté).

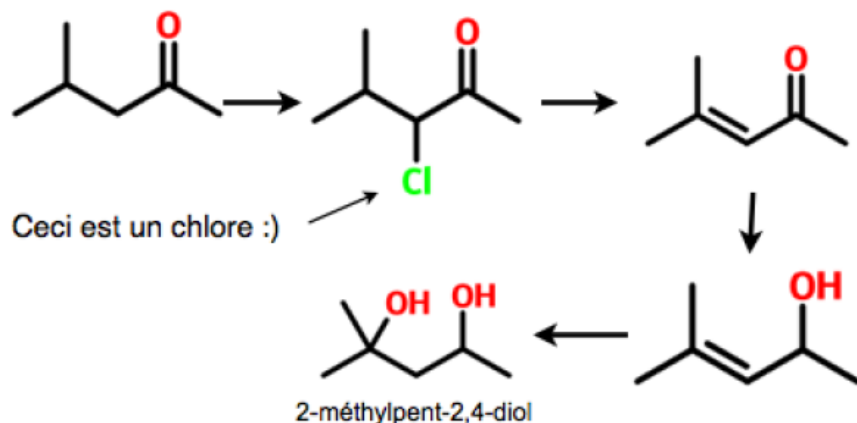
A) Faux

B) Vrai : on arrache l'un des hydrogènes électrophiles de l'alcool et on fait une S_N2 entre l'alcoolate (O^-) et le carbone électrophile portant l'iode. On forme le cycle à 6 en majorité, car plus stable que le cycle à 5.

C) Vrai.

D) Faux : elle est secondaire (deux groupements éthyl).

QCM 4 : réponse AB



A) Vrai

B) Vrai : avec $tBuOK$ + DMF, aucun doute (base forte non nucléophile + solvant polaire aprotique).

C) Faux : la présence d' H^+ et d' H_2O en excès conduit à la formation d'un alcool au niveau de l'insaturation.

D) Faux : Cette nomenclature est inexacte.

QCM 5 : Réponse A

- A) Vrai : il s'agit d'une réaction non stéréosélective.
 B) Faux : Une réaction de racémisation ne peut être stéréosélective, par définition.
 C) Faux : C'est l'acétalisation et l'hémiacétalisation que l'on retrouve dans la cyclisation des sucres.
 D) Faux : Au sens de brønsted ! Une Réaction acido-basique au sens de Lewis met en place le remplissage de cases vacantes par des doublets non-liants. Ici on n'a pas de case vacante.

QCM 6 : Réponse AC

Étapes :

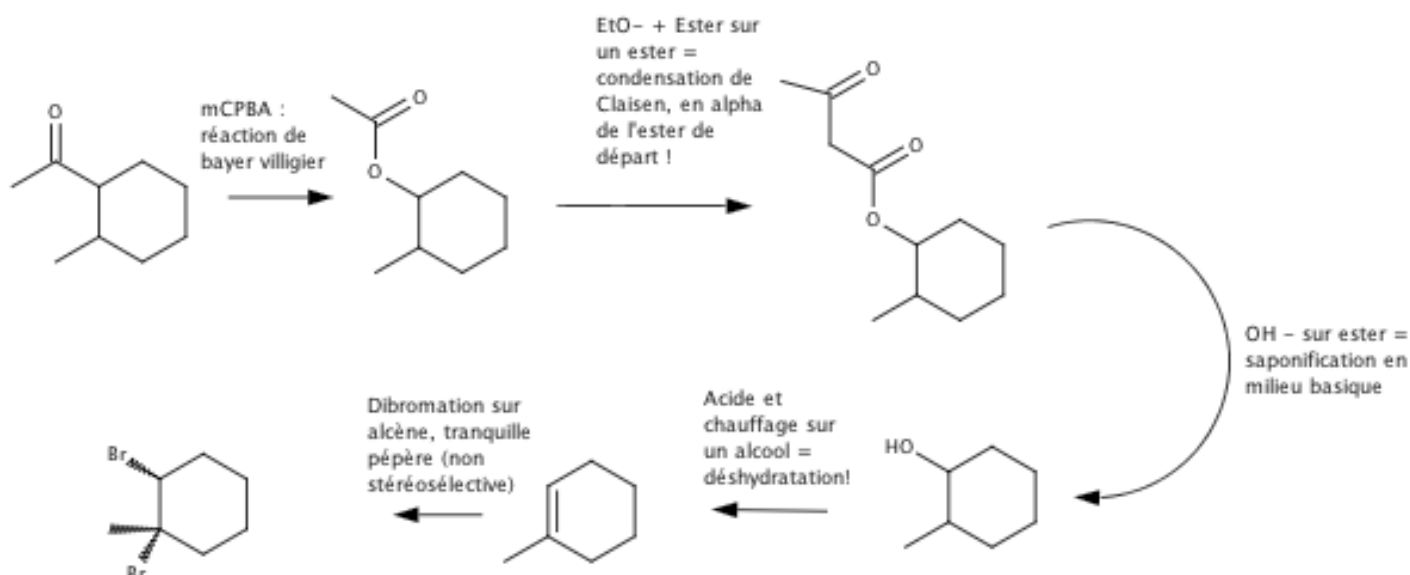
1+2 = Coupure oxydante, on se retrouve avec un hexan-1,6-dial

3 = Action de la base pour former une aldolisation. On arrive à un 2-(hydroxyméthyl)cyclopentanone que l'on protonne ensuite par l'action de l'eau pour former un 2-(hydroxyméthyl)cyclopentanone. Ce n'est pas une formation de diols car on n'a pas de cétones à faire réagir.

4 = Oxydation de l'alcool en acide carboxylique (et pas en aldéhyde, la présence d'eau nous le confirme).

5 = La présence d'acide et de chaleur nous permet de faire une décarboxylation => cyclopentanone. LiAlH₄ a une action réductrice sur la cétone pour en faire un alcool. On arrive donc à un cyclopentanol.

- A) Vrai
 B) Faux
 C) Vrai
 D) Faux : n'a lieu que sur les cétones et acides carboxyliques.

QCM 7 : Réponses AB

Notez qu'à l'étape 4 on forme l'alcène le plus stable (le plus substitué).

On forme au final les deux énantiomères avec les bromes en anti l'un de l'autre.

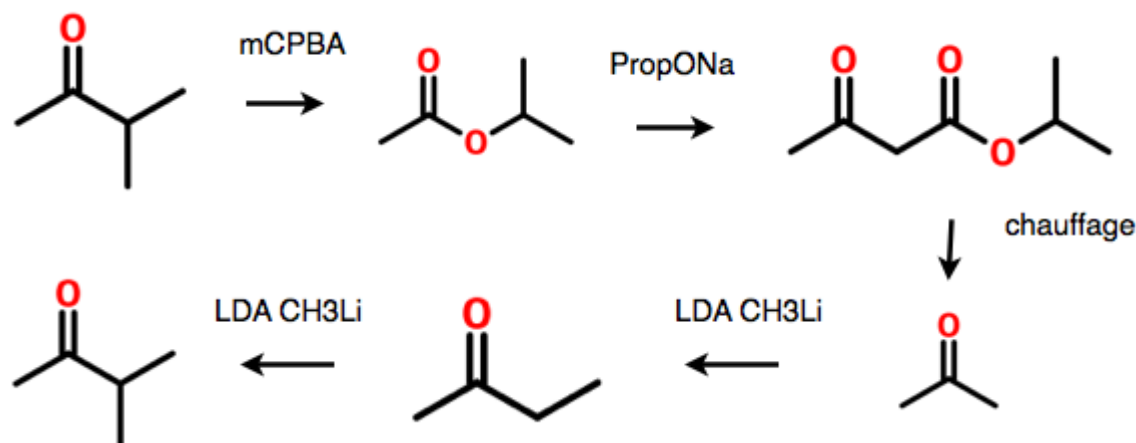
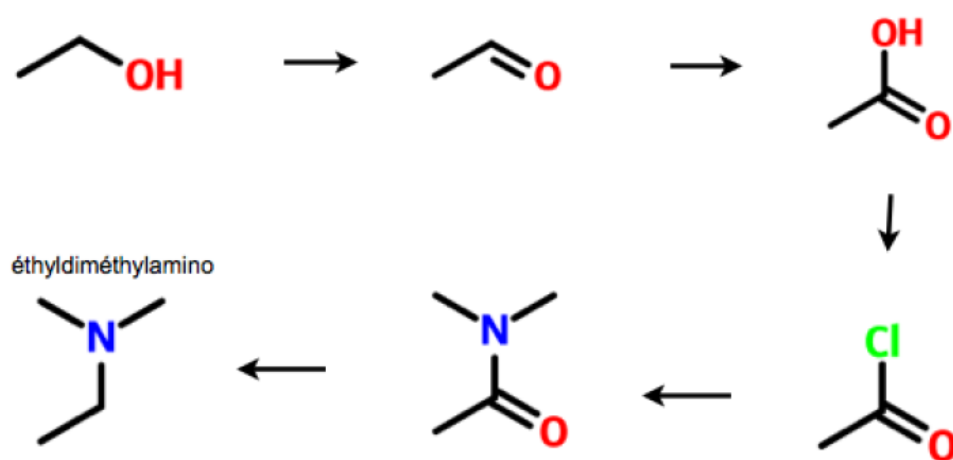
Attention : certains produits ont volontairement été omis, notamment aux étapes 2 et 3, où plusieurs chemins étaient possibles, car seul le produit cyclique est capable de réagir pour les étapes suivantes. Je vous le concède, ce QCM est très difficile et au-dessus du niveau du concours PAES. Mais qui peut le plus... peut le moins !

QCM 8 : Réponses ABC

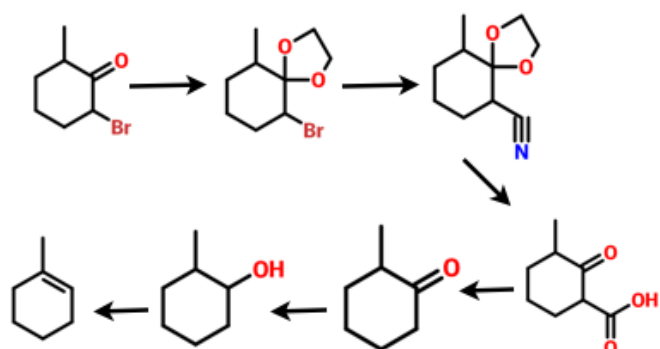
- A) Vrai : c'est une règle de régiosélectivité qui stipule que l'addition se fera préférentiellement sur le carbone le plus substitué.
 B) Vrai : Il y aurait, en l'absence de solvant, compétition entre SN1 et SN2 (bon nucléophile, carbone secondaire et bon nucléofuge). L'ajout d'un solvant polaire protique comme l'éthanol favorisera la SN1 !
 C) Vrai
 D) Faux : les amides sont réduites en amines !

QCM 9 : Réponses AD

- B) Faux : La Tosylation permet de rendre l'alcool bon nucléofuge
 C) Faux : Ce n'est pas le sodium mais l'iode qui est le substituant de l'alcool

QCM 10 : Réponses AD**QCM 11 : Réponses ABC****QCM 12 : Réponse E**

- A) Faux : dihydroxylation syn
 B) Faux : c'est une oxydation
 C) Faux : un cycle a 4 atomes de carbone n'est pas stable
 D) Faux : ce produit n'est pas majoritaire puisque son énantiomère est formé en quantité égale.

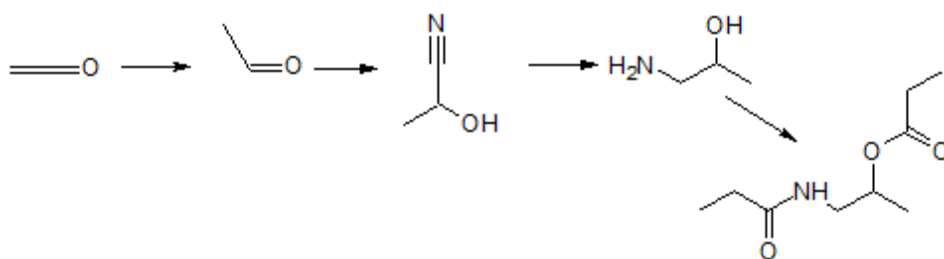
QCM 13 : Réponses ABCD

- A) Vrai : par attaque de CN⁻, favorisée par la présence d'un solvant polaire aprotique (DMF) !
 B) Vrai : H₂O et H⁺ en excès permet de revenir à la forme cétone. Puis H⁺ en excès + Δ permettent la décarboxylation.
 C) Vrai : Pas forcément la peine de préciser le numéro de l'insaturation lorsqu'elle est en position 1.
 D) Vrai : c'est un réducteur trop peu puissant. Il faudrait utiliser par exemple LiAlH₄.

QCM 14 : Réponses AD

- A) Vrai : par réduction de la double-liaison on obtient un alcane.
 B) Faux : lors de la réaction de CN⁻ avec l'aldéhyde, on ne crée pas d'ion iminium (R₃N⁺).
 C) Faux : on a deux substrats CH₃CH₂CO⁺. On se doute qu'il va y avoir deux fois réaction : une fois sur l'amine issue de 3) et une fois sur l'alcool. On se retrouve avec une amide et un acide carboxylique... Et l'acide carboxylique est prioritaire sur l'amide !

D) Vrai :



QCM 15 : Réponse E

- A) Faux : (S)-2-ethyl-3-hydroxypropanenitrile
 B) Faux : on observe une inversion de Walden (comme dans toute SN2 sur carbone asymétrique). La réaction est stéréosélective
 C) Faux : (S)-2-ethyl-3-hydroxypropanenitrile
 D) Faux : car c'est une SN2

QCM 16 : Réponse E

- A) Faux : on a une E2 (présence de DMF et chaleur => de **gros** indices).
 B) Faux : OsO₄ et Zn/HCl servent à former des diols vicinaux.
 C) Faux : les alcools issus de la réaction 2 + 3 sont des alcools secondaires, ils seront donc oxydés par 4) en cétones, pas en acides carboxyliques.
 D) Faux : Un seul énantiomère est formé puisqu'on n'a pas touché au carbone asymétrique de départ lors de la chaîne de réaction.

