

EXERCICES ET QCMs DE CHIMIE

P.C.E.M. 1^{ère} année

Dr. Pascal BEZOU

Table des Matières

<i>Thermochimie : 1^{er} et 2^{ème} Principe</i>	3
<i>Équilibres chimiques</i>	7
<i>Oxydo-Réduction</i>	12
<i>Oxydo-réduction - Acides-bases (QCMs)</i>	15
<i>Cinétique</i>	18
<i>Hybridation - Nomenclature - Isomérisation plane</i>	21
<i>Stéréoisomérisation</i>	23
<i>Atomistique - Liaisons - Effets électroniques (QCMs)</i>	25
<i>Nomenclature - Isomérisation (QCMs)</i>	29
<i>Effets électroniques</i>	33
<i>Radicaux et Carbocations</i>	35
<i>Mécanisme de réaction</i>	37
<i>Mécanismes réactionnels (QCMs)</i>	40
<i>Alcènes - Additions électrophiles</i>	45
<i>Additions Électrophiles</i>	47
<i>Substitutions Nucléophiles - Éliminations</i>	50
<i>Alcènes - Alcools (QCMs)</i>	54
<i>Dérivés carbonyles</i>	58
<i>Acides et Dérivés</i>	63
<i>Dérivés carbonyles - Acides et dérivés (QCMs)</i>	67
<i>Révisions</i>	71
<i>Tableau Périodique</i>	74

Séance n° 1 Thermochimie : 1^{er} et 2^{ème} Principe

1. Quelle est la valeur de la constante des gaz parfaits, R sachant qu'une mole d'un gaz parfait occupe un volume de 22,4 L sous la pression d'une atmosphère et à 0 °C ?

Donner le résultat en $L.atm.mol^{-1}.K^{-1}$, $J.mol^{-1}.K^{-1}$ et $cal.mol^{-1}.K^{-1}$.

2. Calculer le travail échangé avec le milieu extérieur au cours de la compression isotherme de 56 g d'azote depuis la pression $P_1 = 1 \text{ atm}$ jusqu'à $P_2 = 20 \text{ atm}$ à la température de 25 °C :

a) lors d'une compression effectuée de manière réversible.

b) lors d'une compression effectuée de manière irréversible. Comparer les résultats obtenus.

$N = 14$; on considère l'azote se comportant comme un gaz parfait.

3. La réaction de combustion de 104 g d'acide malonique cristallisé ($HOOC-CH_2-COOH$) s'accompagne d'une variation d'énergie interne égale à -865,7 kJ lorsqu'elle est réalisée à volume constant et à 25 °C. Calculer la chaleur de combustion à pression constante de l'acide malonique à cette même température.

$C = 12$; $O = 16$; $H = 1$ et $R = 8,32 J.mol^{-1}.K^{-1}$

4. On place 9 g d'acide lactique $CH_3CHOHCOOH$ dans un réacteur d'une capacité de 50 L. Le réacteur est rempli d'oxygène sous une pression P et à 27 °C, puis porté dans un calorimètre. On provoque la combustion de l'acide lactique et on constate une élévation de température de 11,8 °C.

a) Écrire l'équation de combustion.

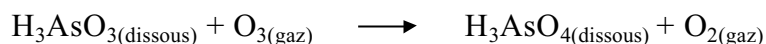
b) Quelle est la pression d'oxygène P nécessaire pour que la combustion soit complète ?

c) Calculer la chaleur molaire de combustion à volume constant, et en déduire celle à pression constante.

La masse en eau, m , de l'ensemble réacteur, calorimètre et gaz de combustion est $11474 J.K^{-1}$. On négligera le volume occupé par l'acide lactique.

5. Chaleur de formation de l'ozone O₃.

- a) On réalise une solution d'acide arsénieux H₃AsO₃ par dissolution de 2,4 g d'anhydride arsénieux As₂O₃ dans 1 L d'eau. On fait ensuite barboter de l'ozone à pression atmosphérique à 25 °C dans 500 mL de cette solution contenue dans un calorimètre. La réaction d'oxydation de tout l'acide arsénieux aboutit à une élévation de température égale à 1,65 °C. Calculer l'enthalpie de la réaction :



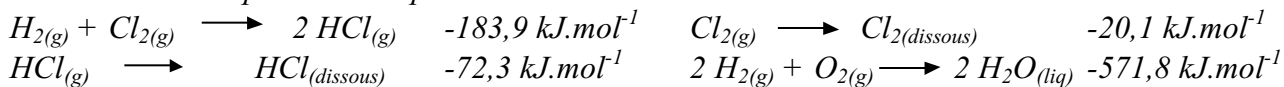
- b) Dans le même calorimètre, on réalise l'oxydation de 250 g de la solution d'acide arsénieux précédente par 500 g d'eau de chlore (en excès). L'élévation de température est égale à 0,34 °C. Calculer l'enthalpie de la réaction :



- c) Calculer l'enthalpie standard de formation d'une mole d'ozone.
d) Calculer l'énergie interne de formation de l'ozone

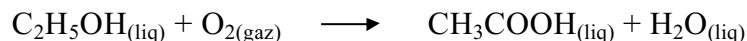
$M(\text{AsO}_3) = 197,8 \text{ g.mol}^{-1}$; $C_p(\text{H}_2\text{O}) = 4,18 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$; masse en eau du calorimètre = 6,8 g

Variation d'enthalpie standard pour les réactions suivantes :



6. La combustion à pression constante et sous 1 atmosphère d'une quantité à déterminer d'éthanol liquide en présence de 22,4 L d'oxygène, dégage 342,76 kJ à 298 K.

- a) Écrire la réaction de combustion de l'éthanol.
b) Calculer la quantité molaire d'éthanol utilisé, sachant qu'il reste après la réaction 5,6 L d'oxygène non utilisé.
c) Calculer l'enthalpie molaire de combustion de l'éthanol.
d) A 298 K, l'enthalpie molaire de combustion de l'acide acétique est -873,62 kJ.mol⁻¹. Calculer l'enthalpie de la réaction suivante à cette même température :



7. Calculer l'énergie de la liaison C=O dans le glycolle : $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$, connaissant l'enthalpie de formation de ce composé à partir de ses éléments pris dans leur état standard,

$\Delta H^0 = -536,71 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et les données suivantes :



Énergies de liaisons (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) :

$\text{C}-\text{C} = -345,27$	$\text{C}-\text{H} = -412,57$	$\text{C}-\text{O} = -357,39$
$\text{O}-\text{H} = -462,31$	$\text{C}-\text{N} = -304,30$	$\text{N}-\text{H} = -390,41$

8. L'ADN est formé de deux hélices associées par des liaisons hydrogène. Ces deux hélices peuvent être séparées par chauffage. La variation d'enthalpie correspondant à la rupture d'une des liaisons hydrogène, dans les conditions données, est, en valeur absolue, égale à $14,63 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Sachant que dans ces mêmes conditions, la réaction de rupture est thermodynamiquement possible à partir de 77°C , calculer la variation d'entropie associée à la rupture d'une liaison hydrogène de la double hélice. Justifier son signe.

9. La combustion biologique des aliments réalisée par les cellules est à la base du mécanisme de la respiration. Le glucose par exemple est oxydé et donne des produits stables et simples CO_2 et H_2O .

Les données thermodynamiques de la réaction à 25°C sont :

$$\Delta H^0 = -2825,7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^0 = -2867,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

a) Calculer le ΔS^0 de cette réaction d'oxydation du glucose ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$).

b) La dénaturation (coupure des liaisons peptidiques par chauffage) de la myoglobine s'accompagne à 25°C des variations d'enthalpie et d'enthalpie libre suivantes :

$$\Delta H^0 = +175,6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta G^0 = +56,8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

Calculer ΔS^0 . Comparer les résultats obtenus à la première et seconde question.

10. A 27 °C et sous une atmosphère, les enthalpies standard de formation ΔH_f^0 de l'urée solide et de l'urée en solution aqueuse sont respectivement $-332,85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-318,93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.
- Calculer la quantité de chaleur absorbée lors de la dissolution d'une mole d'urée dans l'eau.
 - Quel doit être le signe de la variation d'enthalpie libre pour que la dissolution puisse se produire spontanément ?
 - En déduire la valeur minimale de la variation d'entropie associée à cette dissolution ; justifier le signe de cette valeur.
 - A 27 °C les enthalpies libres standard de formation de l'urée solide et de l'urée en solution aqueuse étant respectivement $-196,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $-203,64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, calculer la variation d'entropie liée à cette réaction à la température indiquée.

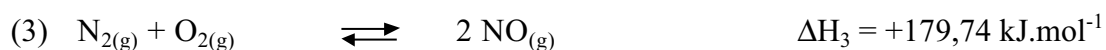
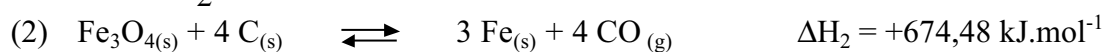
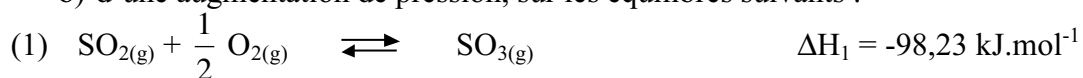
Séance n° 2

Équilibres chimiques

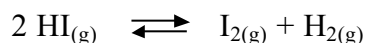
1. Quelle est l'influence :

a) d'une augmentation de température,

b) d'une augmentation de pression, sur les équilibres suivants :



2. Dans un récipient vide de 6 L, on introduit 2 moles d'acide iodhydrique (HI). La température est maintenue à 627 °C. L'équilibre suivant s'établit, avec $P_{\text{I}_2} + P_{\text{H}_2} = 6,15 \text{ atm}$:

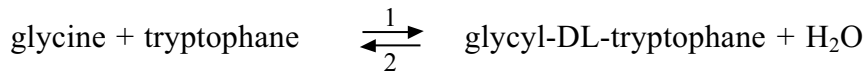


a) Calculer la pression totale à l'équilibre, le coefficient de dissociation de l'acide iodhydrique et la constante d'équilibre K_p .

b) Quelle serait la composition du mélange à l'équilibre si le mélange initial était formé de 2 moles de HI et d'1 mole de I_2 ?

Ces résultats sont-ils compatibles avec les prévisions qualitatives que l'on pouvait faire ?

3. On considère l'équilibre :



On donne à 27 °C les enthalpies standard de formation et les enthalpies libres standard de formation suivantes : ($R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)

Composés	$\Delta H^\circ_f \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G^\circ_f \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
Glycine	-536,7	-377,5
Tryptophane	-414,6	-119,1
Glycyl-DL-tryptophane	-621,9	-228,6
Eau	-285,9	-237

- Calculer ΔS° , variation d'entropie standard correspondant à la réaction se produisant dans le sens 1 à 27 °C.
- Calculer la valeur de la constante d'équilibre à cette même température.
- Dans quel sens l'équilibre se déplacera-t-il si l'on élève la température ?

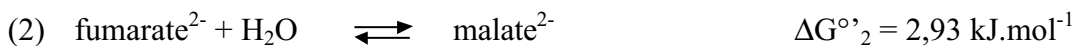
4. En solution, une protéine P possède la propriété de se lier réversiblement à une petite molécule M (hormonale, médicamenteuse, etc...) selon l'équation : $P + M \rightleftharpoons PM$

Lorsque les concentrations initiales de P et M sont respectivement $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et $5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, on constate qu'à l'équilibre la concentration [PM] est $1,5 \cdot 10^{-10} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

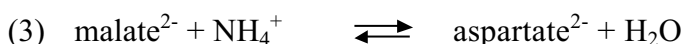
Calculer la constante d'équilibre de la réaction.

5. Par une réaction dite d'amination, le fumarate se transforme en aspartate tandis qu'une hydrolyse conduit au malate par l'intermédiaire de l'enzyme fumarase.

Les variations d'enthalpies libres standard à 310 K et pH = 7,4 des deux équilibres sont :



Calculer la constante à 310 K et pH = 7,4 de la réaction faisant partie du cycle de Krebs :



6. On considère une des réactions de la glycolyse catalysée par l'enzyme aldolase :



FDP = fructose-1,6-diphosphate

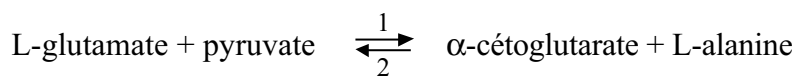
DHAP = dihydroxyacétonephosphate

G3P = glycéraldéhyde-3-phosphate

La constante d'équilibre à 25 °C et à pH = 7 est $K' = 10^{-4}$.

- Calculer le ΔG° de cette réaction dans le sens de la formation de FDP.
- Calculer, à l'équilibre, la concentration de chaque constituant si la concentration initiale en FDP est égale à 1 mol.L⁻¹.

7. L'enzyme L-glutamate-pyruvate aminotransférase catalyse la réaction de transamination suivante :



- La constante de cet équilibre étant égale à 1,07 à 310 K, calculer la variation d'enthalpie libre standard, ΔG° , pour la réaction écrite dans le sens 1.
- Le résultat obtenu à la première question signifie-t-il que la synthèse de l'alanine à partir du pyruvate et du glutamate est toujours spontanée ?
- Quelle est la valeur de la variation d'enthalpie libre si, à 310 K, on réalise le mélange suivant :

$$[\text{L-glutamate}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

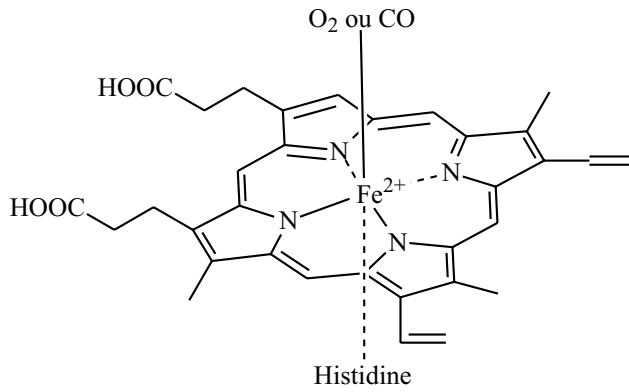
$$[\alpha\text{-cétoglutarate}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{pyruvate}] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{L-alanine}] = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

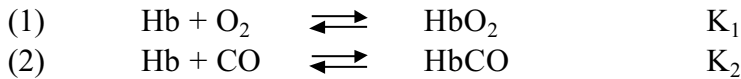
L'alanine se forme-t-elle spontanément dans ces conditions ?

8. L'oxygène et l'oxyde de carbone se dissolvent dans le sang et réagissent avec l'hémoglobine. La toxicité du CO est due essentiellement à la formation de carboxyhémoglobine. En effet, le CO tout comme l'O₂ s'additionne au fer de l'hème de l'hémoglobine. Ils occupent la sixième position dans le complexe octaédrique représenté schématiquement ci-dessous.



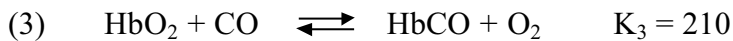
Hème de l'hémoglobine

Les réactions invoquées sont les suivantes :



a) Sachant que $K_2 \gg K_1$, pour des concentrations égales en O_2 et CO , que peut-on dire des affinités relatives de l' O_2 et du CO vis-à-vis de l'hémoglobine ?

b) Soit l'équilibre à 37°C :



On effectue l'analyse de sang d'une personne ayant respiré pendant plusieurs heures de l'air pollué par de l'oxyde de carbone. Le dosage révèle que son sang contient, sous forme dissoute, 210 fois plus d' O_2 libre que de CO libre. Calculer dans ces conditions le rapport $\frac{[\text{HbO}_2]}{[\text{HbCO}]}$

c) Sachant que $K_2 = 225$ à 37°C , au vu du tableau suivant qui indique les effets correspondants à différentes valeurs du rapport $\frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}]}$

$\frac{[\text{HbCO}]}{[\text{Hb}]}$	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-2}$	$7 \cdot 10^{-2}$	0,7
effets	seuil de toxicité	maux de tête	intoxication grave	mort rapide

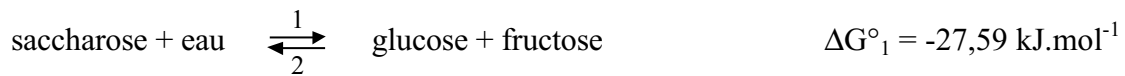
quels sont les effets ressentis par un malade dont l'analyse du sang a révélé une concentration en CO dissout dans le sang de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$?

d) Indiquer brièvement au regard de l'équilibre (3) le traitement simple qui permettrait de faire diminuer la concentration de HbCO , seul toxique, par rapport à celle de HbO_2 .

9. L'enthalpie standard et l'enthalpie libre standard de la réaction de combustion du glucose sont respectivement : $\Delta H^\circ_{\text{comb}} = -2813,1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\Delta G^\circ_{\text{comb}} = -2867,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

a) Calculer la variation d'entropie standard de combustion du glucose.

b) On étudie la transformation :



1) La réaction est-elle spontanée dans les conditions standard ?

2) Calculer la constante de cet équilibre (sens 1). Que peut-on en conclure ?

c) La concentration initiale en saccharose dans l'eau est $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. A partir de quelles concentrations, supposées égales, en glucose et en fructose la réaction sera-t-elle spontanée dans le sens 2.

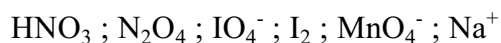
d) On réalise la réaction précédente en présence de catalyseur sous forme d'enzyme. L'équilibre est-il modifié ? Quel est le rôle de l'enzyme ?

On écrira les constantes d'équilibres en faisant intervenir la concentration de l'eau, que l'on prendra égale à $55 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

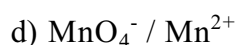
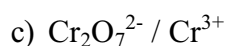
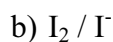
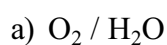
On donne $R = 8,32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ et température de l'expérience $T = 25^\circ\text{C}$.

Séance n° 3 Oxydo-Réduction

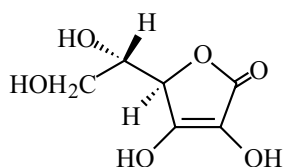
1. Déterminer les nombres d'oxydations dans les composés suivants :



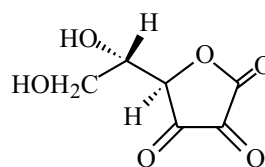
2. Écrire, en les équilibrant, les demi-réactions des couples suivants en solution aqueuse :



3.



acide L-ascorbique (ASC)



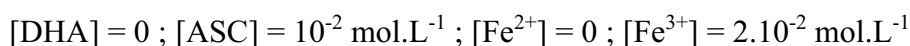
acide déshydroascorbique (DHA)

a) Écrire à $\text{pH} = 0$ la réaction élémentaire d'oxydo-réduction du couple DHA / ASC.

b) A $\text{pH} = 0$, les potentiels standards des couples ① DHA / ASC et ② $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ sont respectivement : $E_1^0 = 0,39 \text{ V}$ $E_2^0 = 0,77 \text{ V}$

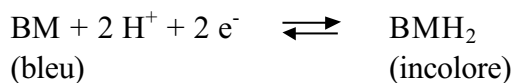
Calculer le ΔG^0 de la réaction entre les couples ① et ② thermodynamiquement spontanée dans les conditions standard à 298 K.

c) Sachant qu'à 298 K, dans le milieu réactionnel tamponné à $\text{pH} = 0$, les concentrations initiales dans un système fermé sont :

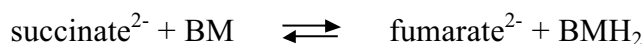


donner l'ordre de grandeur des concentrations à l'équilibre.

4. Le bleu de méthylène, indicateur de réaction d'oxydo-réduction, est bleu sous sa forme oxydée et incolore lorsqu'il est réduit.



- a) Si E_0' pour le bleu de méthylène à $\text{pH} = 7$ et 298 K est égal à $+0,011 \text{ V}$, calculer le potentiel redox dans un milieu où 20% de l'indicateur est sous forme colorée.
- b) Le bleu de méthylène sous sa forme réduite étant rapidement oxydé par l'air, il est nécessaire de l'utiliser dans un milieu anaérobie. Dans un tel milieu, du succinate en solution tamponnée à $\text{pH} = 7$ est mis en incubation à 298 K avec du bleu de méthylène en présence de l'enzyme succinate déshydrogénase. Le colorant est partiellement décoloré et une partie du succinate est oxydée en fumarate selon :



A l'équilibre, les concentrations des composés sont :

$$\begin{array}{ll} [\text{succinate}^{2-}] = 36 \cdot 10^{-3} \text{ M} & [\text{fumarate}^{2-}] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{BM}] = 4,3 \cdot 10^{-3} \text{ M} & [\text{BMH}_2] = 6 \cdot 10^{-3} \text{ M} \end{array}$$

Calculer à 298 K et $\text{pH} = 7$ la valeur du potentiel standard apparent E_0' pour le couple fumarate²⁻ / succinate²⁻.

5. *Dosage de l'alcool éthylique dans le sang (méthode de Cordebard).*

Le dosage de l'alcool éthylique dans le sang s'effectue selon le mode opératoire suivant : après extraction, on oxyde l'éthanol $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ en acide CH_3COOH par un excès de bichromate de potassium $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en milieu acide. Le bichromate de potassium restant dans la solution est alors dosé par une solution d'iodure de potassium KI.

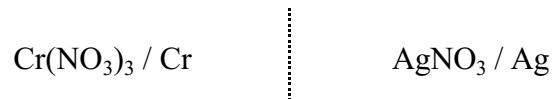
- a) Écrire les différentes équations d'oxydo-réduction.

Le processus expérimental décrit correspond-il bien au sens d'évolution spontanée des réactions sachant que :

$$\begin{array}{ll} \text{CH}_3\text{COOH} / \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} & E_1^0 = +0,11 \text{ V} \\ \text{I}_2 / \text{I}^- & E_2^0 = +0,54 \text{ V} \\ \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} / \text{Cr}^{3+} & E_1^0 = +1,33 \text{ V ?} \end{array}$$

b) On isole la quantité d'éthanol contenue dans 5 mL d'un échantillon sanguin prélevé après un alcootest positif et on l'introduit dans 100 mL d'une solution acide de $K_2Cr_2O_7$ $8,3 \cdot 10^{-3}$ M. Quelle est la teneur en alcool de ce sang, exprimée en grammes par litre, sachant que l'on utilise 9 mL d'une solution de KI $5 \cdot 10^{-1}$ M pour doser le bichromate restant en excès ?

6. On réalise la pile suivante :



- Donner un schéma de la pile en précisant les équations chimiques aux électrodes.
- Écrire la réaction globale ayant lieu lorsque la pile débite.
- Calculer la force électromotrice de cette pile si les concentrations des deux solutions de nitrate de chrome et de nitrate d'argent sont initialement égales à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- Calculer les concentrations finales en Ag^+ et Cr^{3+} lorsque la pile est usée.

On donne : $E^0(\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}) = - 0,740 \text{ V}$ et $E^0(\text{Ag}^+ / \text{Ag}) = + 0,799 \text{ V}$

Séance n° 4 Oxydo-réduction - Acides-bases (QCMs)

1. La somme des numéros d'oxydation des éléments constitutants

- a) une molécule est nulle
- b) une molécule est négative ou positive
- c) un ion est nulle
- d) un ion est négative ou positive
- e) un ion est égale à la charge de cet ion

2. Une oxydation

- a) correspond à une perte d'électron(s)
- b) correspond à un gain d'électron(s)
- c) est l'inverse d'une réduction
- d) peut être un phénomène de corrosion

3. L'équation $4\text{Fe} + 3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3$ correspond à :

- a) une oxydation
- b) une réduction
- c) un transfert d'électrons de l'oxygène vers le fer
- d) un transfert d'électrons du fer vers l'oxygène
- e) une réaction de corrosion

4. Lesquelles de ces équations constituent un couple rédox ?

- a) $\text{I}_2 + 2\text{Cl}^- \rightarrow 2\text{I}^- + \text{Cl}_2$
- b) $2\text{I}^- \rightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$
- c) $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$
- d) $2\text{Fe}^{3+} + 6\text{e}^- \rightarrow \text{F}_2$

5. L'oxygène

- a) est généralement réducteur
- b) est généralement oxydant
- c) a toujours un degré d'oxydation égal à -2
- d) a toujours un degré d'oxydation égal à +2

6. Quel est le degré d'oxydation du Cr dans la molécule $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$?
- a) III b) V c) VI d) VII e) VIII
7. Dans une pile électrique, il intervient :
- a) un couple rédox
b) plusieurs couples rédox
c) des transferts d'électrons
d) des transferts d'ions
e) 2 compartiments distincts
8. La demi-pile de référence
- a) est le couple rédox $\text{H}^+ / \frac{1}{2}\text{H}_2$
b) correspond à $\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \frac{1}{2}\text{H}_2$
c) se trouve dans des conditions de température, pression, concentration et de volume particulières.
d) à $\text{pH} = 0$
e) à $\text{pH} = 7$
9. Quel est le potentiel de la réaction $\text{Cu} + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Cl}^-$ sachant que les potentiels des couples $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$ et $\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$ sont respectivement + 0,34 et + 1,36 V ?
- a) 1,70 V b) 1,02 V c) -1,02 V d) -1,70 V
10. Soient les 2 couples rédox $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ (+0,77 V) et $\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$ (-0,14 V). Laquelle de ces réactions est possible ?
- a) $\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{Sn}$
b) $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+}$
c) $\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{2+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}$
d) $\text{Fe}^{2+} + \text{Sn} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} + 3\text{e}^-$
11. Parmi les espèces suivantes, indiquer les acides, les bases et les amphotères, et préciser l'espèce conjuguée correspondante :
- CH_3COO^- , Cl^- , NH_4^+ , HCO_3^- , S_2^- , H_2O , $\text{CO}_2\text{aq.}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2$, H_2PO_4^-
12. Déterminer, en solution aqueuse, le pKa des couples $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-$.

13. Calculer le pH de :

- a) 10 ml d'une solution aqueuse contenant 10^{-2} mol d'acide chlorhydrique HCl.
- b) 20 ml d'une solution aqueuse contenant $5 \cdot 10^{-3}$ mol d'acide sulfurique H_2SO_4 .
- c) du mélange des deux solutions précédentes

14. Calculer le pH, en solution aqueuse à $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$, des sels suivants :

- a) chlorure de sodium
- b) cyanure de sodium
- c) nitrate d'ammonium

On donne les pK_a des couples:

HCl/Cl⁻: -7 HCN/CN⁻: 9,2 HNO₃/NO₃⁻: -1,4 NH₄⁺/NH₃: 9,2

15. On considère une solution d'hydroxyde de baryum Ba(OH)₂ dont le pH est 12,7.

Quelle est la molarité de cette base forte ?

16. Le pH du sang humain est voisin de 7,4 et l'un des systèmes régulateurs du pH sanguin est constitué par le mélange tampon H₂CO₃/HCO₃⁻.

Sachant que la première constante de dissociation de l'acide carbonique est égale à $4,32 \cdot 10^{-7}$, calculer le rapport H₂CO₃/HCO₃⁻ existant dans le sang.

17. Un indicateur coloré est, en général, un acide faible AH dont la base conjuguée A⁻ possède une coloration différente. Un indicateur coloré possède un $K_a = 3 \cdot 10^{-5}$. La forme acide est rouge et la forme basique bleue.

De combien d'unités doit varier le pH pour faire passer l'indicateur coloré de la forme rouge 75% à la forme bleue 75% ?

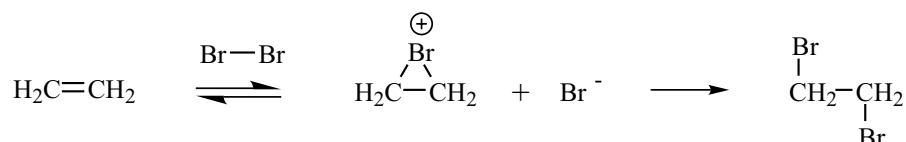
18. On appelle "pouvoir tampon" le nombre de moles d'ions H₃O⁺ ou OH⁻ qu'il faut ajouter à un litre d'une solution pour causer une variation d'une unité de pH.

Quel est le pouvoir tampon d'une solution 0,25 M de citrate tamponnée à pH= 3,1 ?

Les valeurs des pK_a de l'acide citrique H₃Cit sont : $pK_1 = 3,1$ $pK_2 = 4,75$ $pK_3 = 5,4$.

Séance n° 5 Cinétique

1. Le mécanisme de la bromation des oléfines est le suivant :

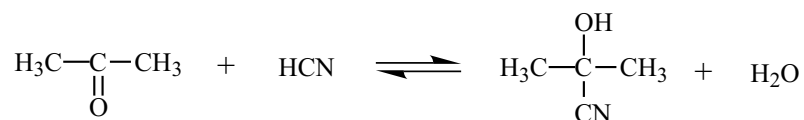


Quand on mesure la vitesse relative de cette réaction pour différentes oléfines substituées par rapport à celle de la bromation de l'éthylène (posée arbitrairement égale à 1), on obtient :

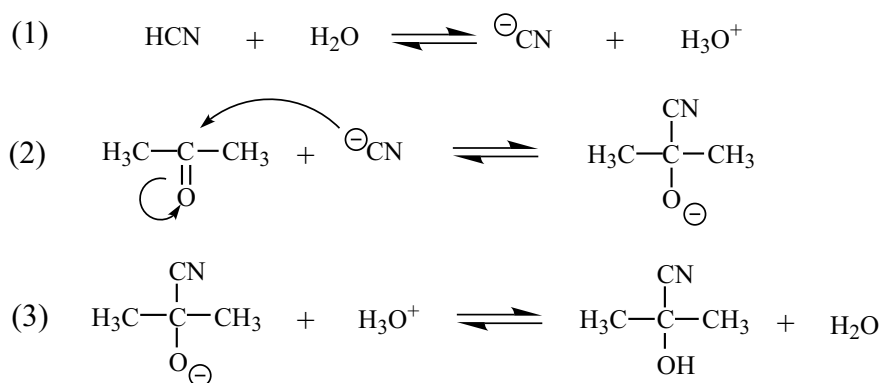
$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	1	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	2	$(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CH}_2$	6
$\text{Br}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,03	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}_2$	0,01		

Ces valeurs vous semblent-elles en accord avec les effets électroniques de ces substituants ainsi qu'avec le mécanisme proposé ? Expliquer.

2. On considère la réaction de formation de la cyanhydrine de la propanone (acétone) en solution aqueuse :



Les trois étapes du mécanisme de cette réaction sont :



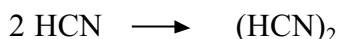
a) Quelle serait la loi cinétique en fonction des concentrations des diverses entités chimiques si la réaction (1) était lente et si les réactions (2) et (3) étaient rapides ? Peut-on à priori rejeter cette hypothèse ?

b) En fait, la détermination expérimentale conduit à une loi du type :

$$v = k [\text{CH}_3\text{COCH}_3][\text{HCN}][\text{OH}^-]$$

Quelle est l'étape lente de la réaction ?

3. On étudie la polymérisation de l'acide cyanhydrique en solution aqueuse tamponnée. L'étape lente est l'étape initiale, réaction de dimérisation :



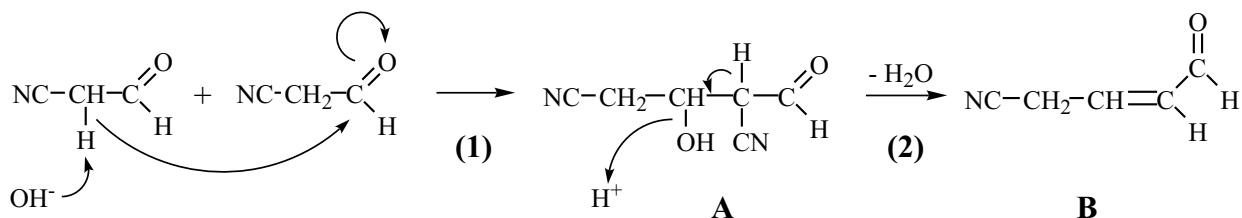
a) Sachant que cette réaction est élémentaire, exprimer sa vitesse, v , en fonction de sa constante de vitesse k et de la concentration C de HCN.

b) Soit C_0 la concentration initiale de HCN. Quelle est la relation liant C et le temps, et faisant intervenir k et C_0 .

c) La constante de vitesse de la réaction de dimérisation à 44 °C est : $k = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Quel est, à cette température, le temps de demi-réaction de HCN dans une solution initialement 0,1 M ?

d) A 60 °C, la constante de vitesse de la réaction est : $k = 9,6 \cdot 10^{-6} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Quelle est l'énergie d'activation de cette réaction.

4. Le cyanoacétaldéhyde $\text{NC-CH}_2\text{-CHO}$ en solution aqueuse basique conduit par aldolisation à un β -aldol A (réaction 1). En milieu acide, le β -aldol donne un dimère crotonique B (réaction 2).



La réaction 2 est du premier ordre en A. Soit A_0 la concentration initiale de A et k la constante de vitesse de la réaction dans les conditions considérées.

a) Etablir l'expression de la concentration de A en fonction du temps.

b) A 17 °C, la constante de vitesse de la réaction 2 est de $0,22 \text{ min}^{-1}$. En déduire au bout de combien de temps 90 % du réactif initial a disparu.

c) A 25 °C, le temps de demi-réaction de la réaction 2 est 1,3 min. En déduire la valeur de la constante de vitesse de la réaction 2 à 25 °C.

5. Parmi les propositions ci-dessous, cochez celles qui sont exactes :
- a) La constante cinétique k est spécifique d'une réaction pour une température donnée.
 - b) La molécularité est égale à l'ordre cinétique de la réaction dans une réaction élémentaire.
 - c) Pour une réaction d'ordre 1, le temps de demi-réaction varie avec la concentration initiale des molécules réagissantes.
 - d) L'énergie d'activation d'une réaction élémentaire peut se déterminer graphiquement.
 - e) Le temps de demi-réaction varie avec la température de la réaction.
6. On considère une loi de vitesse de réaction suivant la relation d'Arrhenius. Entre quelles variables existe-t-il une relation linéaire ?
- a) k et T
 - b) k et $\frac{1}{T}$
 - c) $\ln(k)$ et T
 - d) $\ln(k)$ et $\frac{1}{T}$
 - e) Aucune des relations précédentes

Séance n° 6 Hybridation - Nomenclature - Isométrie plane

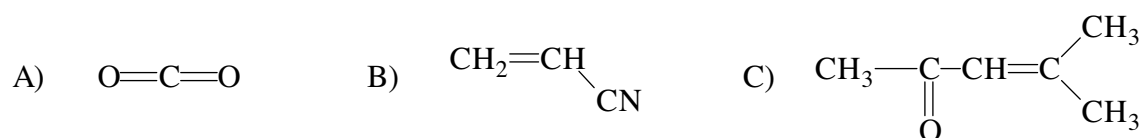
1. Donner la structure électronique des atomes suivants, et indiquer l'élément le plus électronégatif et le moins électronégatif.

${}^8\text{O}$

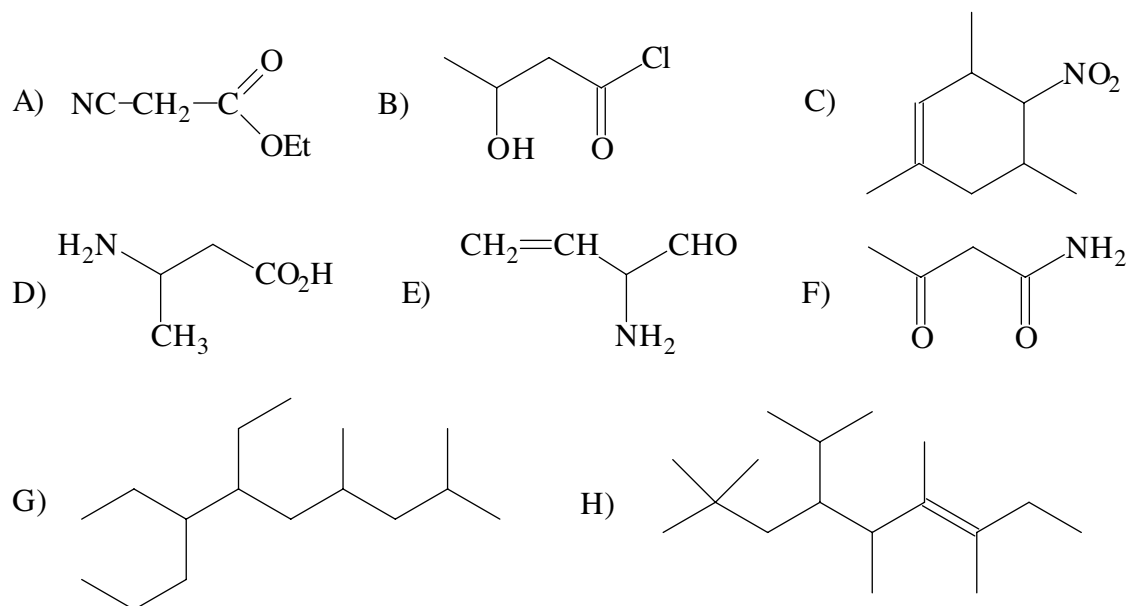
${}^{15}\text{P}$

${}^{38}\text{Sr}$

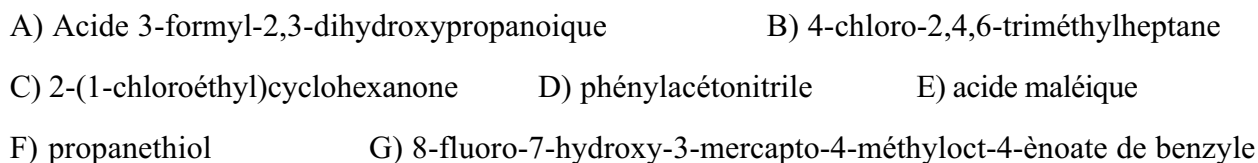
2. Donner l'état d'hybridation des C dans les molécules suivantes :



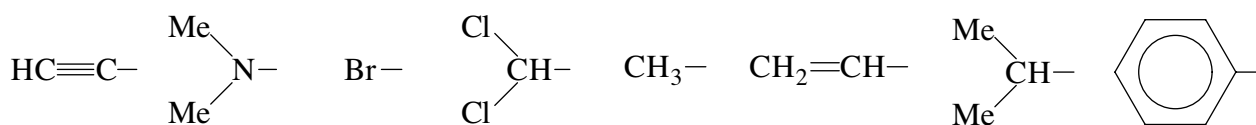
3. Nommer les composés suivants :



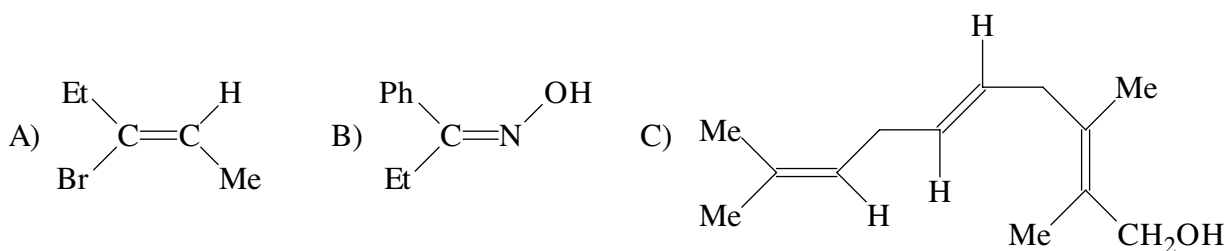
4. Dessiner les molécules suivantes :



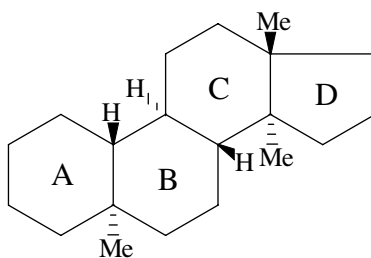
5. Établir, selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog, l'ordre de priorité des substituants suivants :



6. Préciser, dans les molécules suivantes, la configuration Z ou E des doubles liaisons :



7. Que peut-on dire de chacune des jonctions A-B, B-C, C-D entre les cycles du produit représenté ci-dessous. Représenter, à partir de la conformation chaise du cyclohexane, les cycles A, B et C.



8. Représenter tous les isomères plans du composé de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ sachant qu'il comporte une double liaison CO. Préciser les types d'isomérisation.

Sur un isomère que vous choisirez, représenter les formes tautomères.

9. L'analyse d'un hydrocarbure a donné les résultats suivants :

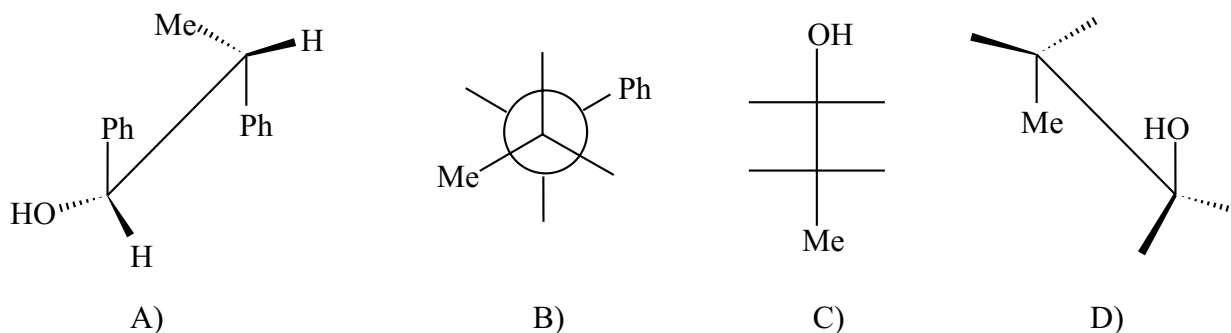
$$\text{C} : 85,6 \% \quad \text{H} : 14,4 \%$$

a) Quelle formule brute peut-on lui attribuer ?

b) Quels sont les différents isomères correspondant à ce composé si sa masse molaire est de $56 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$?

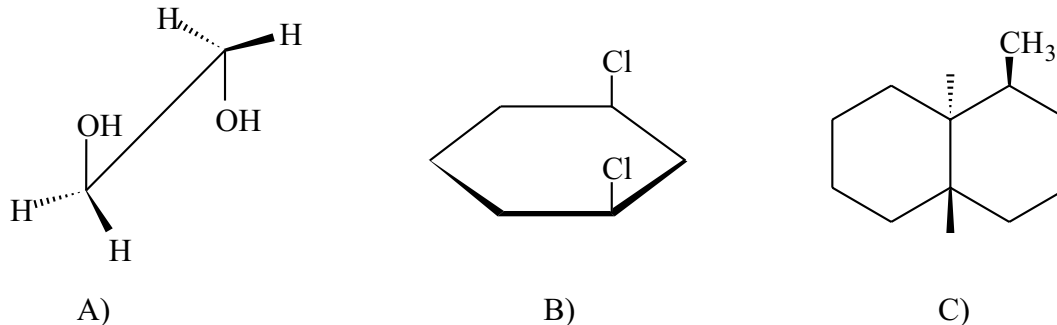
Séance n° 7 Stéréoisomérisie

1. Compléter les trois représentations B, C et D de la molécule A.

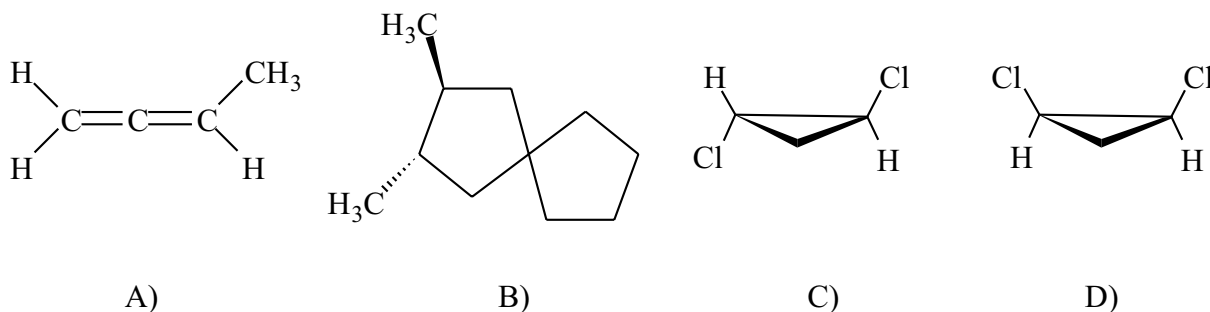


2. Représenter les conformations particulières du butane, et tracer la courbe Énergie = f(angle dièdre) :

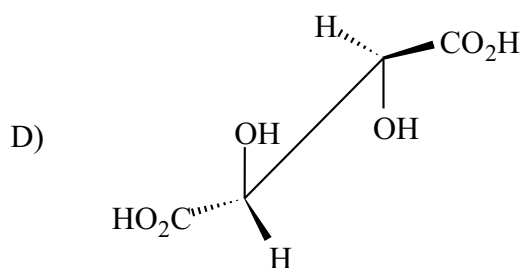
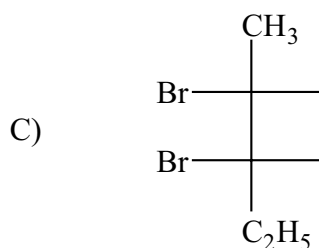
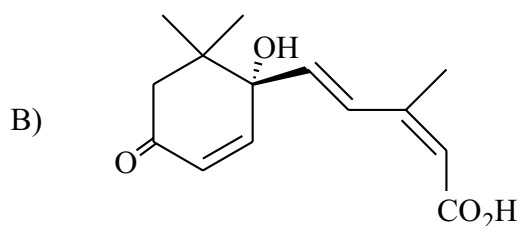
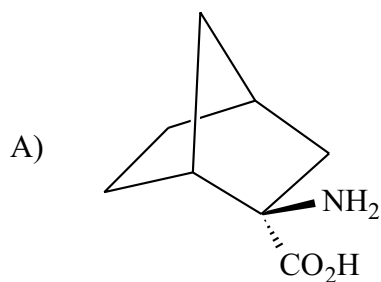
3. Représenter les molécules suivantes dans leurs conformations la plus stable :



4. Les molécules suivantes sont-elles chirales ?



5. Indiquer la configuration absolue des carbones asymétriques des composés suivants, et préciser s'ils sont actifs sur la lumière polarisée.



6. On étudie les divers stéréoisomères de l'aldose en C_4 .



- Les représenter en projection de Fisher et de Newman.
- Indiquer les couples d'énantiomères. Préciser s'ils sont érythro ou thréo, de série L ou D.
- Lors de l'oxydation par l'acide nitrique, les fonctions aldéhyde et alcool primaire sont transformées en acide carboxylique. Quelle est l'influence de cette oxydation sur la stéréoisomérisation ?

7. Soit le 2-isopropyl-5-méthylcyclohexan-1-ol.

- Préciser le nombre de centres asymétriques et le nombre de stéréoisomères possibles.
- Représenter dans l'espace l'isomère $1S, 2R, 5R$ dans sa conformation la plus stable

Séance n° 8 Atomistique - Liaisons - Effets électroniques (QCMs)

- Des isotopes sont des atomes qui possèdent :
 - même nombre d'électrons, même nombre de masse
 - même nombre atomique, nombre de masse différent
 - même nombre atomique, même nombre de masse
 - nombre d'électrons différent, même nombre de masse
 - nombre d'électrons différent, nombre de masse différent
- Que définit la combinaison d'une valeur de n, l et m ?
 - le nombre d'électrons
 - le nombre de couches
 - le niveau énergétique correspondant à l'orbital électronique
 - une case quantique
- A l'orbitale atomique s, il correspond :
 - une sphère
 - $l = 0, m = 1$ et $s = \frac{1}{2}$
 - $l = 0, m = 0$
 - $s = \frac{1}{2}$ ou $s = -\frac{1}{2}$
 - $l = 1, m = 0$
- Pour déterminer la configuration électronique d'un atome, on utilise les règles de :
 - Pauli
 - Pauling
 - Klechkowsky
 - Hund
 - Lewis
- L'ordre de remplissage des sous-couches est :
 - 1s 2s 2p 3s 3p 3d 4s 4p
 - 1s 2s 2p 3s 3p 4s 4p 3d
 - 1s 2s 2p 3s 3p 4s 3d 4p
 - 1s 2s 2p 3s 4s 3p 4p 3d

6 à 12. On considère les éléments ayant une structure électronique de leur couche périphérique :

- 1) $ns^2 np^3$
- 2) $ns^2 np^5$
- 3) ns^2
- 4) $ns^2 np^4$
- 5) $ns^2 np^6$

6. Lesquels sont des halogènes ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

7. Lesquels sont des alcalino-terreux ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

8. Lesquels sont des gaz rares ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

9. Lesquels peuvent être tri ou pentavalents ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

10. Lesquels sont dans la 6^{ème} colonne de la classification périodique ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

11. Lesquels sont des terres rares ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

12. Lesquels sont dans la colonne du carbone ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

13. Sachant que l'or est dans la même colonne que le cuivre, sa configuration électronique est de type :

- a) $(n-1)d^{10} ns^1$
- b) $(n-1)d^9 ns^2$
- c) $ns^2 np^1$
- d) $ns^2 np^3$
- e) aucune proposition exacte

14. Que pensez-vous des deux affirmations suivantes :

- 1) Lorsque l'on descend dans une famille de la classification périodique, l'ionisation positive devient plus facile.
- 2) Lorsque les électrons externes sont plus éloignés du noyau, l'effet d'écran de la part des électrons internes est plus marqué.

- a) 1 est vrai, 2 est vrai, 2 est l'explication de 1
- b) 1 est vrai, 2 est vrai, 2 n'est pas l'explication de 1
- c) 1 est vrai, 2 est faux
- d) 1 est faux, 2 est vrai
- e) 1 est faux, 2 est faux

15 à 19. On considère les liaisons résultant de :

- 1) la mise en commun d'électrons provenant de deux atomes différents
- 2) la mise en commun d'un doublet électronique provenant d'un seul atome
- 3) une attraction électrostatique entre deux ions de signes opposés
- 4) une attraction d'un atome d'hydrogène par les doublets libres de l'oxygène ou de l'azote
- 5) une interaction à faible distance entre deux atomes non chargés

15. Laquelle correspond à une liaison ionique ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

16. Laquelle correspond à une liaison dative ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

17. Laquelle correspond à une liaison de covalence ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

18. Laquelle correspond à une liaison hydrogène ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

19. Laquelle correspond à une liaison de Van der Waals ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

20. Lors de l'association d'atomes, s'établissent des liaisons chimiques qui vont modifier le mouvement des électrons. Ces mouvements tendent à :

- a) diminuer l'énergie du système
- b) augmenter l'énergie du système
- c) optimiser les attractions électrostatiques

21. Toutes les propositions sont exactes sauf une, laquelle ?

- a) le recouvrement axial est un système plus stable que le recouvrement latéral
- b) le recouvrement latéral permet une rotation de la molécule
- c) deux orbitales sont dites dégénérées lorsque les niveaux d'énergie sont identiques
- d) un recouvrement latéral est réalisable grâce aux orbitales p

22. En utilisant la répartition des électrons dans les cases quantiques, donner les schémas de Lewis des composés suivants :

- a) SiH_4 b) C_2H_4 c) ClOH d) ClO_4H

23. Prévoir la géométrie pour les molécules suivantes :

- 1) tétrachlorure de carbone CCl_4
- 2) ammoniac NH_3
- 3) trichloroéthylène $\text{ClCH}=\text{CCl}_2$
- 4) acétylène $\text{HC}\equiv\text{CH}$
- 5) sulfure d'hydrogène H_2S

Laquelle est linéaire ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

24. Laquelle est tétraédrique avec un doublet libre ?
 a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

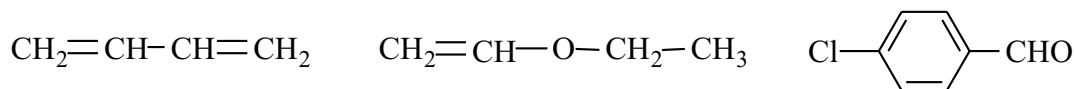
25. Laquelle possède tous les atomes dans un plan sans être linéaire ?
 a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

26. Les pK_a aqueux de quelques acides carboxyliques R-COOH sont rassemblés ci-dessous :

$\text{CH}_3\text{-CO}_2\text{H}$	$\text{ClCH}_2\text{-CO}_2\text{H}$	$\text{Cl}_2\text{CH-CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$
4,76	2,85	1,30	4,82
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{-CO}_2\text{H}$	$\text{CH}_3\text{-}\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$	$\text{ClCH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CO}_2\text{H}$	
2,85	4,05	4,52	

- Commentez ces résultats
- le pK_a de l'acide 4-chlorobut-2-énoïque est de 2,90 : que vous suggère la comparaison de son acidité à celles des acides 4-chlorobutanoïque et 2-chloroéthanoïque ?
- Comment expliquez-vous que l'acide peracétique ($\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$, $pK_a = 8,2$) soit notablement moins acide que l'acide acétique ?

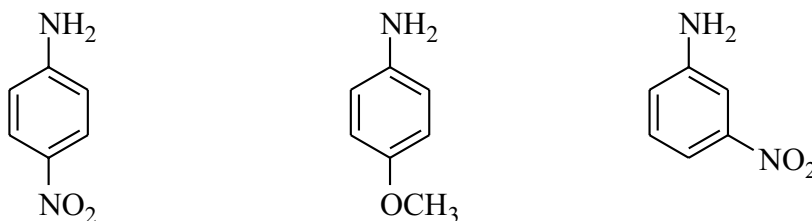
27. Écrire les formes mésomères des composés suivants :



28. Classer par ordre de stabilité croissante :



29. L'aniline a un pK_a de 4,60. Les pK_a suivants : 0,99 ; 2,46 ; 5,29 ; sont relatifs aux composés ci-dessous :



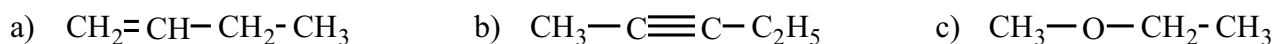
Attribuer à chacune de ces anilines son pK_a

Séance n° 9 Nomenclature - Isoméries (QCMs)

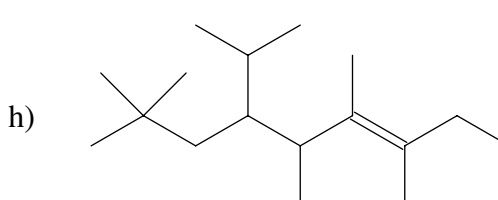
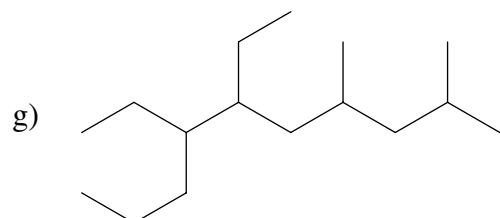
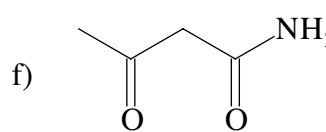
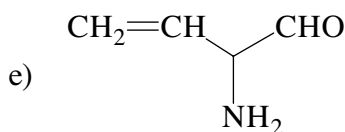
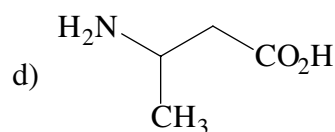
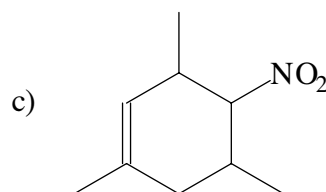
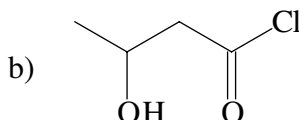
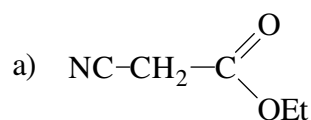
1. Parmi les composés suivants, quels sont les noms corrects en nomenclature IUPAC :

- a) 2-méthylpentane
- b) 1,3-diméthylbutane
- c) 2-éthylpentane
- d) 4-chloro-2-méthylbutane
- e) 2,2-diméthylbutane

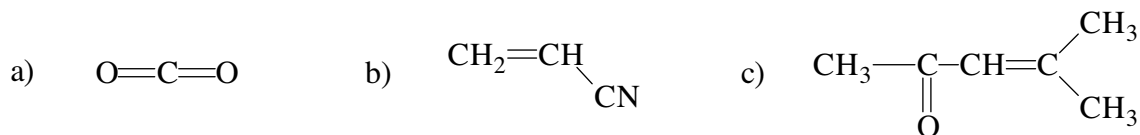
2. Nommer les composés suivants selon les règles de nomenclature officielle :



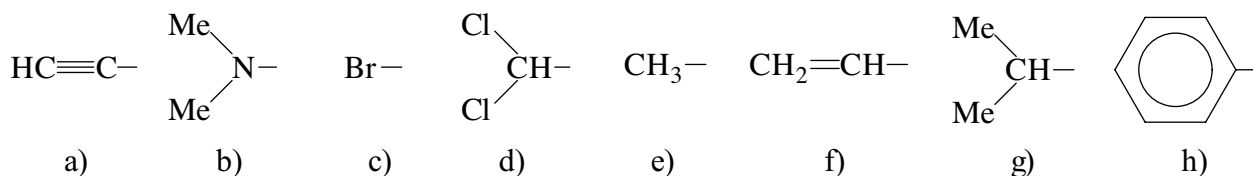
3. Nommer les composés suivants :



4. Donner l'état d'hybridation des C dans les molécules suivantes :



5. Établir, selon les règles de Cahn, Ingold et Prélog, l'ordre de priorité des substituants suivants :



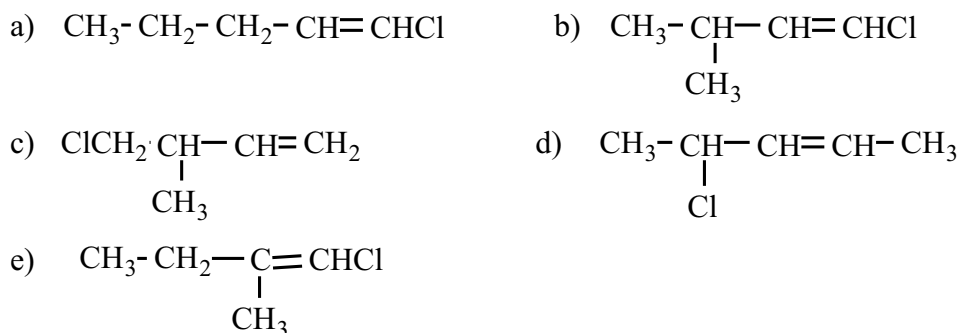
6. Dessiner les molécules suivantes :

- Acide 3-formyl-2,3-dihydroxypropanoïque
- 4-chloro-2,4,6-triméthylheptane
- 2-(1-chloroéthyl)cyclohexanone
- phénylacétonitrile
- acide maléique
- propanethiol
- 8-fluoro-7-hydroxy-3-mercapto-4-méthyl-oct-4-énoate de benzyle

7. Représenter tous les isomères plans du composé de formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$ sachant qu'il comporte une double liaison CO. Préciser les types d'isomérie.

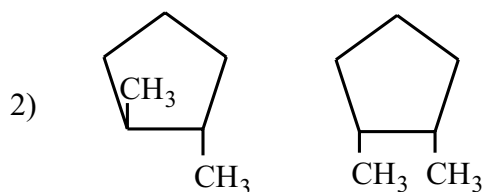
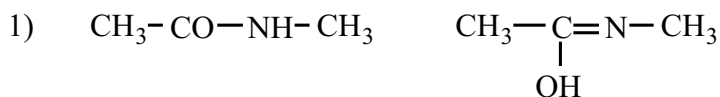
Sur un isomère que vous choisirez, représenter les formes tautomères.

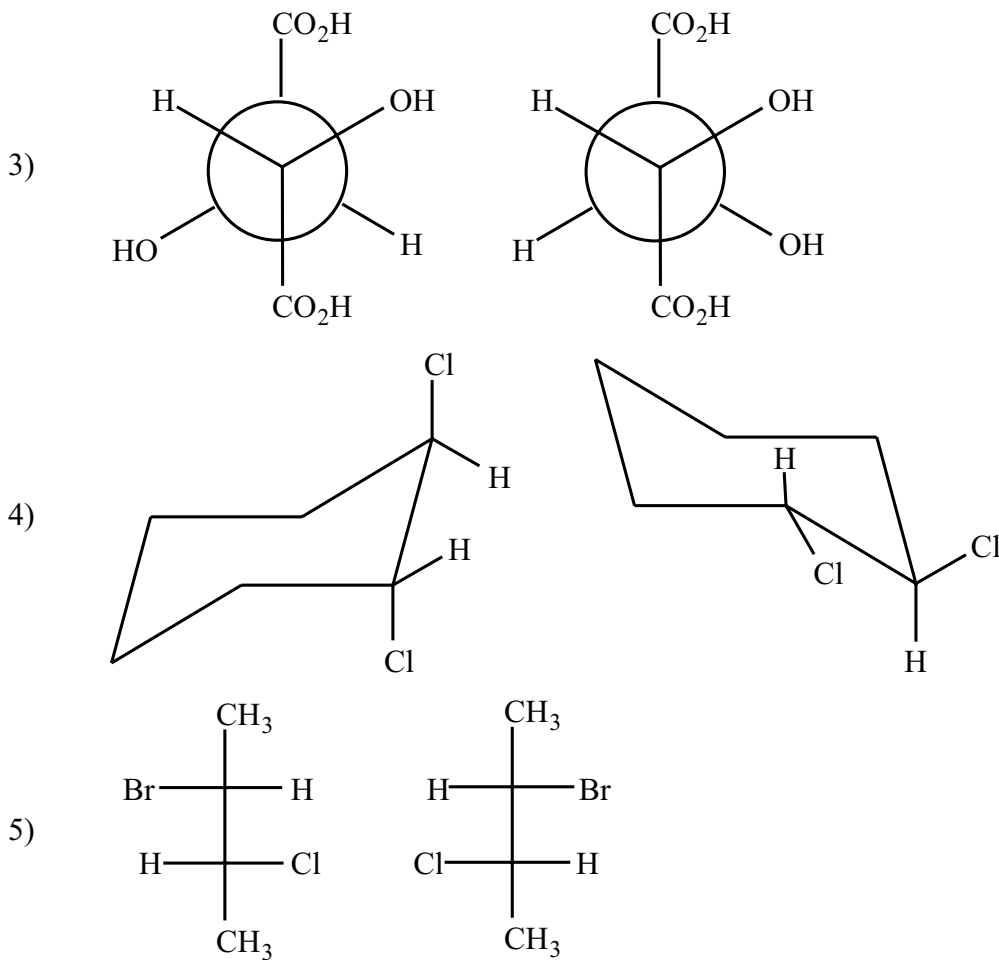
8. Parmi les composés suivants :



Le(s)quel(s) présente(nt) à la fois l'isomérie Z-E et l'isomérie optique ?

9 à 13. Soit les couples de molécules suivants :





9 . Quels sont les couples énantiomères ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

10 . Quels sont les couples conformères ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

11 . Quels sont les couples diastéréoisomères ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

12 . Quels sont les couples tautomères ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

13 . Quels sont les couples isomères plans ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

14. La tyrosine est un α -amino-acide essentiel dont le résidu est un groupement p-hydroxybenzyle. Le composé naturel est la S-tyrosine. Représenter cette molécule dans l'espace (Cram) et en Fischer. A quelle série D ou L appartient-il ?

15 à 17. Parmi les composés suivants :

- 1) $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$ 2) $\text{HO}_2\text{C}-\text{CHOH}-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$
 3) $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$ 4) $\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{CO}_2\text{H}$
 5) $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$

Quels sont ceux qui répondent aux propositions suivantes ?

15. Est un α -hydroxyacide qui renferme un seul carbone asymétrique.

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

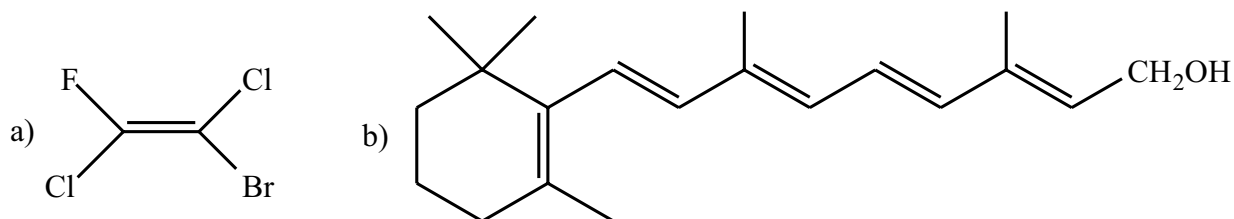
16. Présente deux stéréoisomères.

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

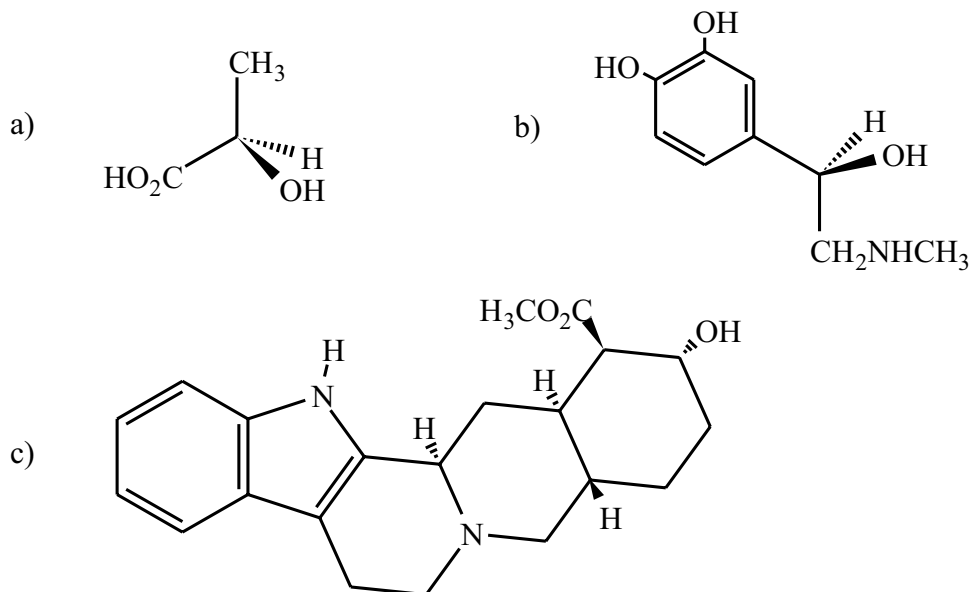
17. Présente deux isomères érythro et une forme méso.

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

18. Indiquer les configurations Z ou E pour les composés suivants :

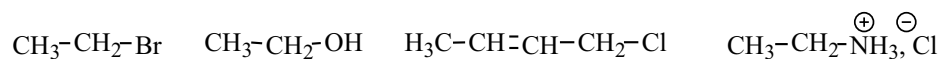


19. Préciser la configuration absolue R ou S des C chiraux dans les composés suivants :

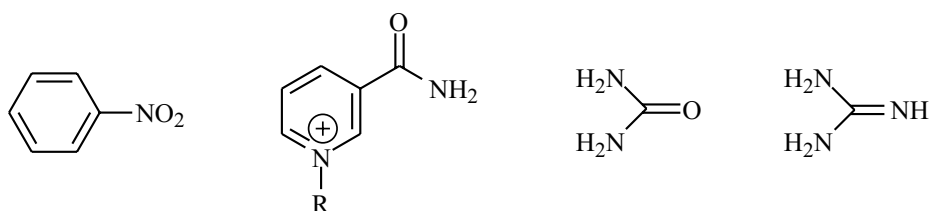


Séance n° 10 Effets électroniques

1. Indiquer la polarisation des molécules suivantes :

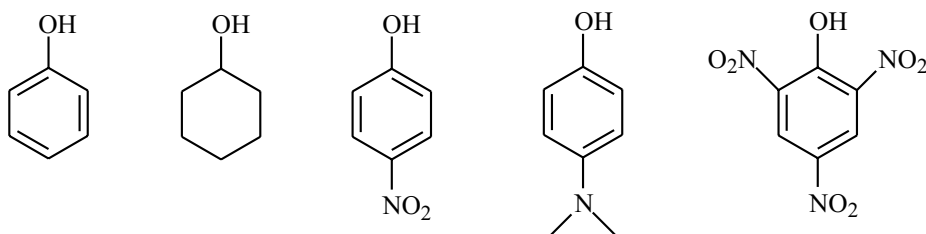


2. Écrire les formes mésomères possibles des molécules suivantes :



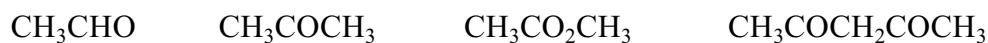
3. Classer par ordre d'acidité croissante :

a)



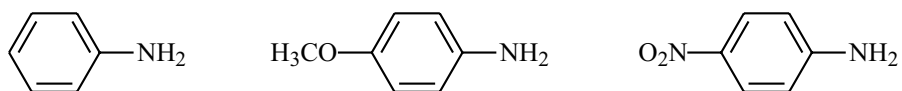
b) acide propionique, acide lactique (2-hydroxypropionique), acide 2,2-diméthylpropionique, alanine (acide 2-aminopropionique)

4. Quel est l'hydrogène le plus acide dans les molécules suivantes :

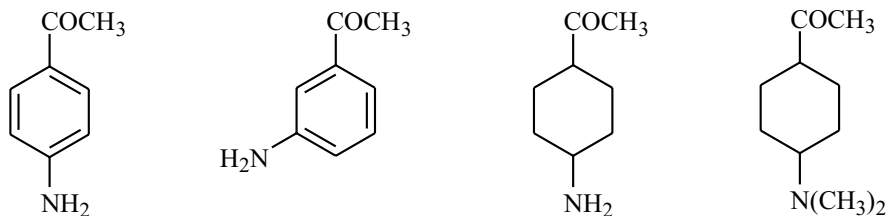


5. Classer par ordre de basicité croissante :

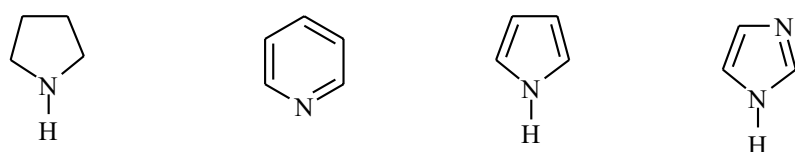
a)



b)

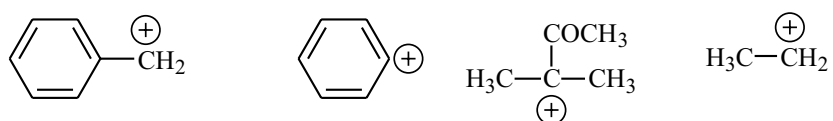


c)

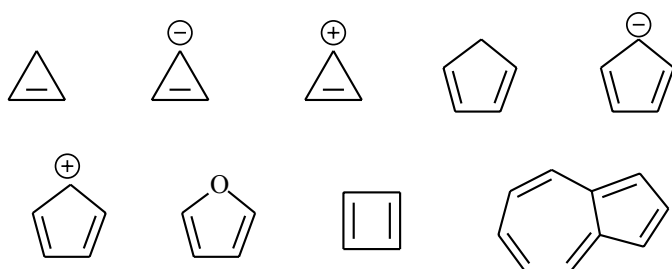


Préciser l'état d'hybridation de l'azote et l'orientation du doublet.

6. Classer par ordre de stabilité croissante :

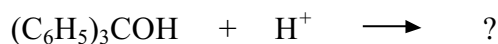


7. Les molécules suivantes ont-elles un caractère aromatique ?



Séance n° 11 Radicaux et Carbocations

1. L'hex-1-ène est traité par HBr en présence de peroxyde de benzoyle.
Proposer un mécanisme. Comment s'appelle cette réaction ?
2. a) Le triphénylcarbinol, un alcool tertiaire caractéristique, se dissout dans l'acide sulfurique à 50 % pour donner une solution intensément colorée en orange. Expliquer.

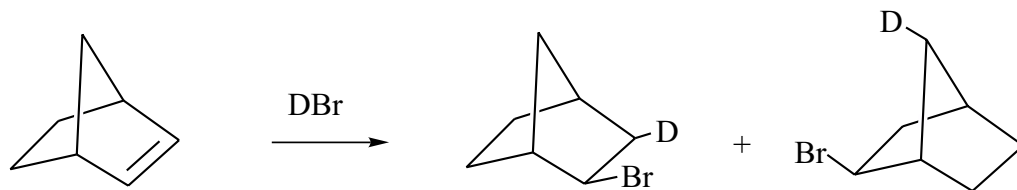


- b) On peut réaliser la même expérience avec le $(p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$. Cette ionisation s'effectue-t-elle plus ou moins facilement que précédemment en milieu sulfurique ? Expliquer
 - c) Le composé suivant $(p\text{-(CH}_3)_2\text{N-C}_6\text{H}_5)_3\text{COH}$ s'ionise spontanément en milieu aqueux pour donner une coloration violette. Pourquoi ?
3. a) Combien de dérivés monochlorés obtient-on par action radicalaire du chlore sur le 2-méthylbutane.
 - b) Dans le cas d'une réactivité identique de chaque atome, quelle serait la proportion des différents isomères attendus ?
 - c) En réalité, on obtient :
 - 30 % de 1-chloro-2-méthylbutane
 - 15 % de 1-chloro-3-méthylbutane
 - 33 % de 2-chloro-3-méthylbutane
 - 22 % de 2-chloro-2-méthylbutane

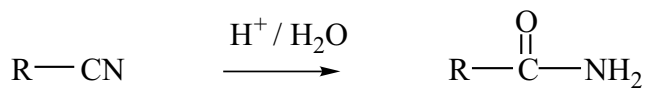
Commenter ces résultats.

4. Proposer un mécanisme :

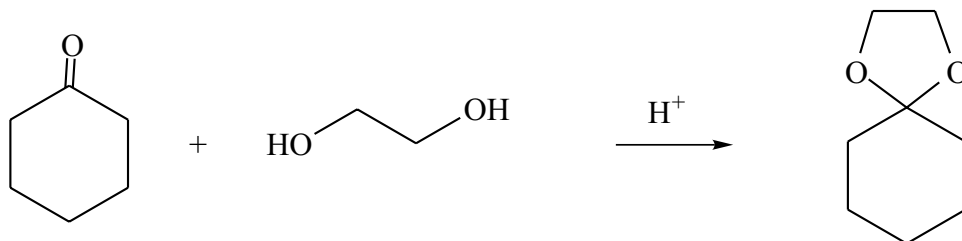
a)



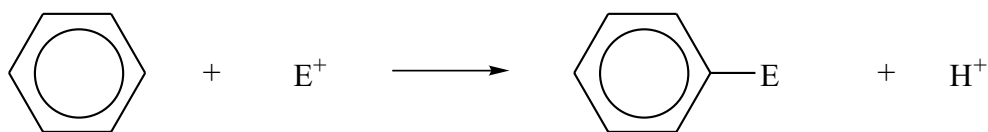
b)



c)



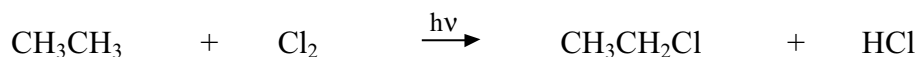
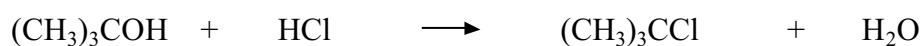
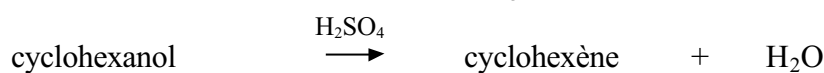
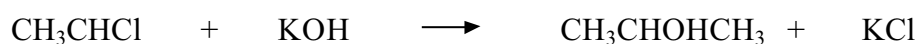
5. Il est possible d'effectuer des substitutions électrophiles sur les composés aromatiques :



Dans le cas d'une mononitration du toluène, proposer un mécanisme et indiquer quels sont les produits majoritaires.

Séance n° 12 Mécanisme de réaction

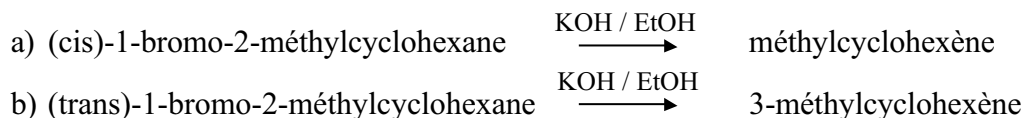
1. Pour les réactions suivantes, dire si elles sont d'addition, d'élimination, de substitution ionique ou radicalaire :



2. Expliquer pourquoi $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ réagit plus difficilement que $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Cl}$ selon un processus $\text{S}_{\text{N}}1$.
3. Discuter l'aspect géométrique de la réaction de déshalogénéation de $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHBrCHBrC}_6\text{H}_5$ selon un processus $\text{E}2$.
4. Représenter le 4-bromocyclohexanol selon 2 conformations et 2 configurations différentes.
Quel est l'isomère cis ? Quels seraient les produits formés par action de la soude en milieu aqueux si cette réaction suit un mécanisme $\text{S}_{\text{N}}1$ ou $\text{S}_{\text{N}}2$?
5. L'action de l'éthylate de sodium sur le 2-bromohexane conduit à 5 produits théoriques.
Lesquels ?
6. Le 2-iodo-2-phénylbutane subit une hydrolyse acide.
- Quel est le mécanisme réactionnel le plus probable ? Justifier.
 - Quel est le produit obtenu ? Est-il optiquement actif ?

7. L'acétone réagit sur le méthanol en milieu acide pour donner l'acétal $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}(\text{CH}_3)_2$.
Expliquer.

8. Expliquer les résultats suivants :



9. On réalise des substitutions nucléophiles pour lesquelles la loi de vitesse est du type :

$$v = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$$

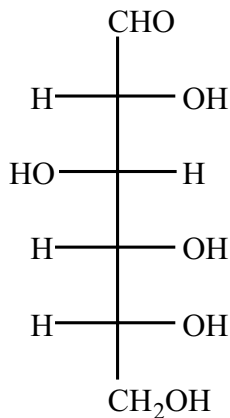
a) On traite le (S)-2-bromo-1-phénylpropane par du cyanure de potassium en solution aqueuse.

Quelle est la configuration du produit obtenu ?

b) On traite le (S)-2-bromopropanenitrile par l'ion acétylure $\text{HC}\equiv\text{C}^-$.

Quelle est la configuration du produit obtenu ?

10. La projection de Fischer du D-glucose est la suivante :

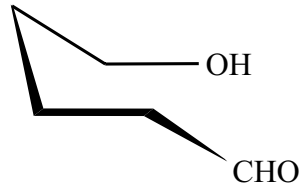


a) Justifier l'appartenance du glucose naturel à la série D.

b) Sachant que le D-galactose est l'épimère du D-glucose sur le carbone 4. Ecrire la projection de Fischer du D-galactose.

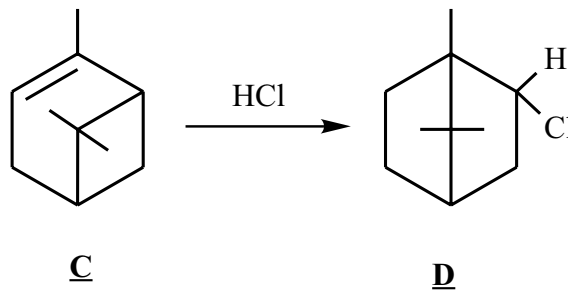
c) Indiquer en nomenclature R-S, en la justifiant, la configuration absolue des carbones 4 du glucose et du galactose.

- d) Ces deux hexoses sont sous forme pyranose dans la cellule. Indiquer sur les projections de Fischer des deux hexoses, l'hydroxyle qui participe à la formation du cycle pyranose.
- e) Quel est le type de réaction qui conduit de la forme linéaire de l'hexose à la formation du cycle pyranose ?
- f) Ecrire le mécanisme de cette réaction dans le cas d'une catalyse par un acide fort. Utiliser une formule schématique du type :



- g) Dans ces conditions, quelle configuration absolue peut-on attendre pour le carbone 1 ?

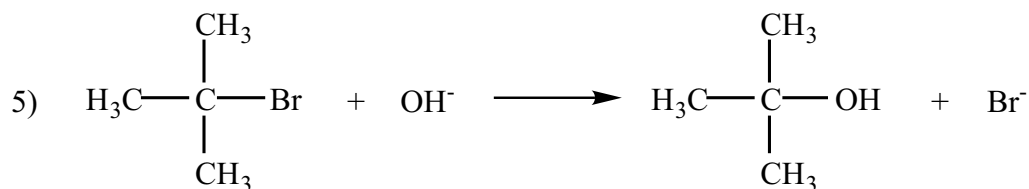
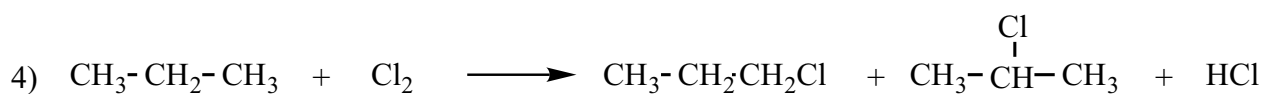
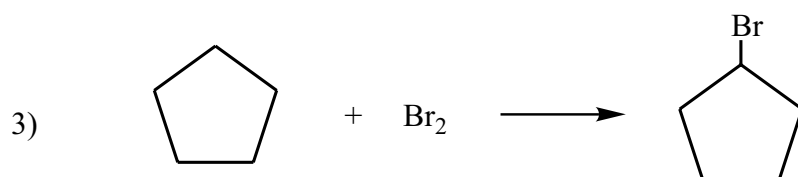
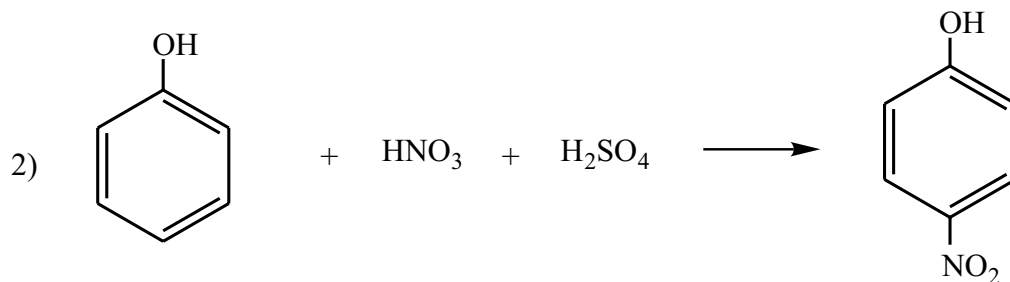
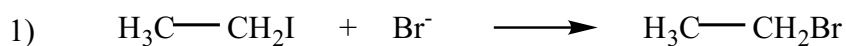
11. En présence de HCl, l' α -pinène **C** est transformé en chlorure de bornyle **D**.



Donner le mécanisme qui permet le passage de **C** à **D**.

Séance n° 13 Mécanismes réactionnels (QCMs)

1 à 3. Parmi les réactions suivantes :



1. Quelles sont celles correspondant à une substitution nucléophile ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

2. Quelles sont celles correspondant à une réaction radicalaire ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

3. Quelles sont celles correspondant à une élimination ?

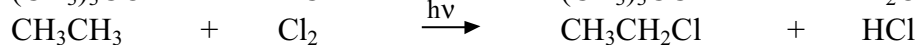
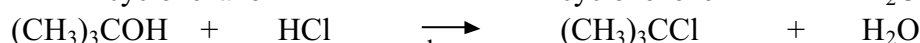
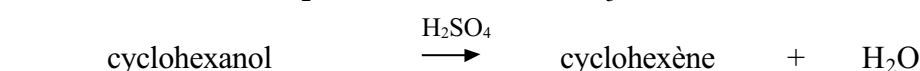
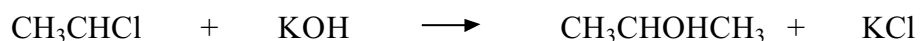
- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucune

4. Soit la réaction de déshydratation du 3-méthylpentan-2-ol en milieu sulfurique à haute température selon un mécanisme E₁.

Cochez les propositions exactes :

- a) La déshydratation de l'alcool passe par l'intermédiaire d'un carbocation secondaire.
- b) L'alcène Z est prépondérant.
- c) L'alcène obtenu suit la règle de Zaytseff.
- d) La réaction de déshydratation est non stéréospécifique.

5. Pour les réactions suivantes, dire si elles sont d'addition, d'élimination, de substitution ionique ou radicalaire :



6. Expliquer pourquoi CH₂=CHCH₂CH₂Cl réagit plus difficilement que CH₃CH=CHCH₂Cl selon un processus S_N1.

7. Discuter l'aspect géométrique de la réaction de déshalogénéation de C₆H₅CHBrCHBrC₆H₅ selon un processus E₂.

8. Représenter le 4-bromocyclohexanol selon 2 conformations et 2 configurations différentes.

Quel est l'isomère cis ? Quels seraient les produits formés par action de la soude en milieu aqueux si cette réaction suit un mécanisme S_N1 ou S_N2 ?

9. L'action de l'éthylate de sodium sur le 2-bromohexane conduit à 5 produits théoriques. Lesquels ?

10. Le 2-iodo-2-phénylbutane subit une hydrolyse acide.

a) Quel est le mécanisme réactionnel le plus probable ? Justifier.

b) Quel est le produit obtenu ? Est-il optiquement actif ?

11. L'acétone réagit sur le méthanol en milieu acide pour donner l'acétal (CH₃O)₂C(CH₃)₂.

Expliquer.

12. Expliquer les résultats suivants :

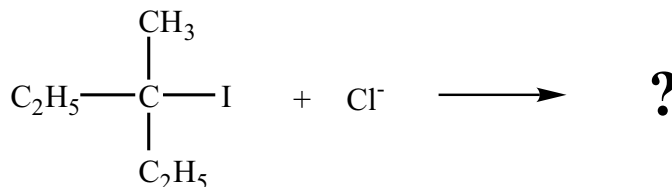


13. On réalise des substitutions nucléophiles pour lesquelles la loi de vitesse est du type :

$$v = k[\text{RX}][\text{Nu}^-]$$

- a) On traite le (S)-2-bromo-1-phénylpropane par du cyanure de potassium en solution aqueuse. Quelle est la configuration du produit obtenu ?
- b) On traite le (S)-2-bromopropanenitrile par l'ion acétylure $\text{HC}\equiv\text{C}^-$. Quelle est la configuration du produit obtenu ?

14. Soit la réaction :



Cocher les propositions exactes :

- a) C'est une réaction $\text{S}_{\text{N}}1$.
- b) Cette réaction se fait en deux étapes.
- c) Cette réaction est en compétition avec une E_1 .
- d) On obtient un mélange racémique.
- e) Cette réaction est non stéréospécifique.

15. Soit la réaction :



Cocher les propositions exactes :

- a) C'est une réaction d'addition.
- b) Le principal composé obtenu est $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$.
- c) Le groupement carboxyle exerce un effet mésomère attracteur.
- d) Cette réaction suit la règle de Markovnikov.
- e) La partie électrophile du réactif HCl se fixe sur le carbone de la liaison multiple le moins substitué.

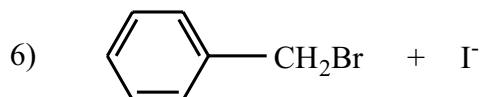
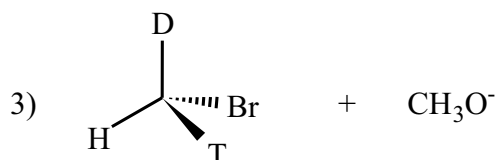
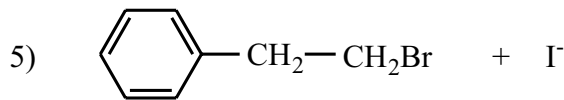
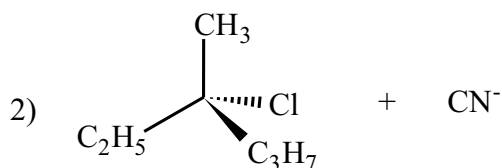
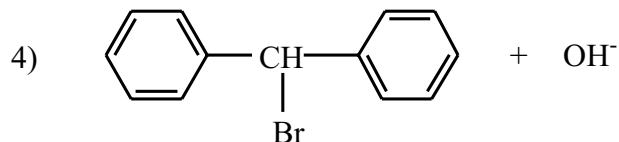
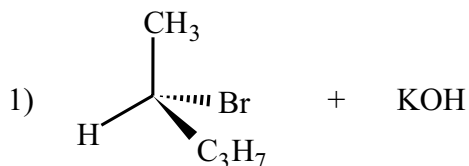
16. Soit la réaction :



Cocher les propositions exactes :

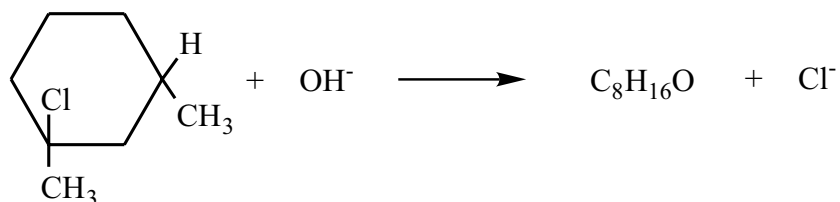
- a) C'est une réaction d'addition.
- b) Le principal composé obtenu est $\text{F}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{Cl}$.
- c) Les 3 fluors exercent un effet inducteur attracteur.
- d) Cette réaction suit la règle de Markovnikov.
- e) La partie électrophile du réactif HCl se fixe sur le carbone de la liaison multiple le moins substitué.

17. Les composés suivants sont soumis à des réactions de substitution :



- Pour quel(s) composé(s) la réaction est-elle probablement SN₁ ?
- Pour quel(s) composé(s) la réaction est-elle probablement SN₂ ?
- Quel(s) composé(s) ne donneront qu'un seul produit ?
- Quel(s) composé(s) donneront un mélange racémique d'énantiomères ?

18. Sachant que la réaction suivante :



conduit à un mélange de deux isomères, cocher les propositions exactes :

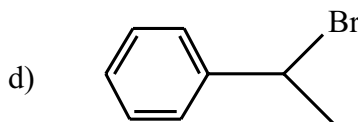
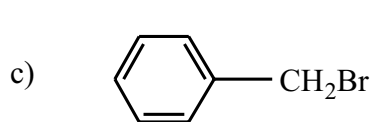
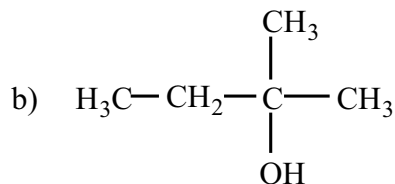
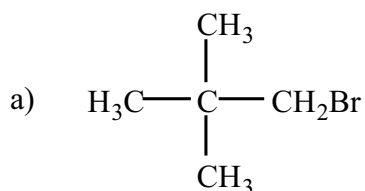
- La réaction suit un mécanisme d'ordre 1.
- La réaction suit un mécanisme d'ordre 2.
- La réaction est stéréospécifique.
- La réaction est non stéréospécifique.
- La liaison C-OH se crée en même temps que la liaison C-Cl se rompt.
- Il y a formation d'un intermédiaire plan.

19. L'action des ions OH⁻ sur le 3-chlorobut-1-ène conduit à :

- 2 composés isomères.
- 3 composés isomères.
- 4 composés isomères.
- 6 composés isomères.

Le mélange obtenu est optiquement actif ? Vrai - Faux

20 . Les produits suivants sont soumis à des réactions de β -élimination.



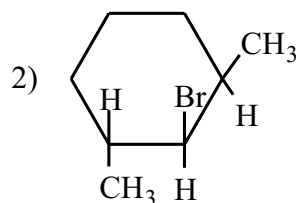
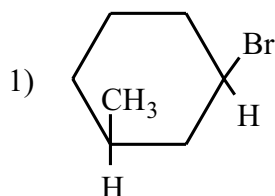
Lorsque la réaction est possible, écrire les produits obtenus et indiquer, lorsqu'il y a lieu, lequel est majoritaire.

21 . En milieu acide, le 2-méthylcyclohexanol se déshydrate selon un mécanisme E_1 .

Combien de produits obtient-on ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4

22 . L'élimination de HBr sur le composé (1) conduit à 2 produits, alors que la même réaction effectuée sur le composé (2) conduit à un seul produit.



Quelle conclusion en tirez-vous ?

- a) Le mécanisme de la réaction est de type E_1 .
b) Le mécanisme de la réaction est de type E_2 .

23 . Le même réactif, par exemple OH^- , dans les mêmes conditions, peut avoir deux comportements différents simultanés vis à vis d'un même dérivé halogéné ?

Vrai - Faux

24 . La réaction entre le 4-bromobutanal et l'éthylate de sodium, effectuée dans l'éthanol, conduit à un mélange de produits.

Envisager les différentes réactions possibles :

- a) Réaction d'élimination E_2 en compétition avec une substitution nucléophile SN_2 .
b) Réaction d'élimination E_1 en compétition avec une substitution nucléophile SN_2 .
c) Réaction d'élimination E_1 en compétition avec une substitution nucléophile SN_1 .
d) Réaction d'élimination E_2 en compétition avec une substitution nucléophile SN_1 .
e) Réaction d'élimination E_2 exclusivement.
f) Réaction d'élimination E_1 exclusivement.
g) Réaction intramoléculaire.

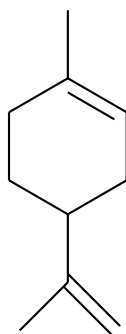
Séance n° 14 Alcènes - Additions électrophiles

1. Représenter en convention de Cram le produit obtenu en traitant le cis-pent-2-ène par :

a) du brome

b) une solution aqueuse diluée de KMnO_4

2. Le limonène, terpène présent dans l'essence de citron a pour formule :



1 mole de limonène traitée par 2 moles de HCl conduit à plusieurs stéréoisomères dérivés du cyclohexane. Représenter ces différents isomères sous forme chaise.

3. L'action de l'acide chlorhydrique sur le 3,3-diméthylbut-1-ène conduit à un mélange de 2 composés organiques :

- le 2-chloro-2,3-diméthylbutane (majoritaire)

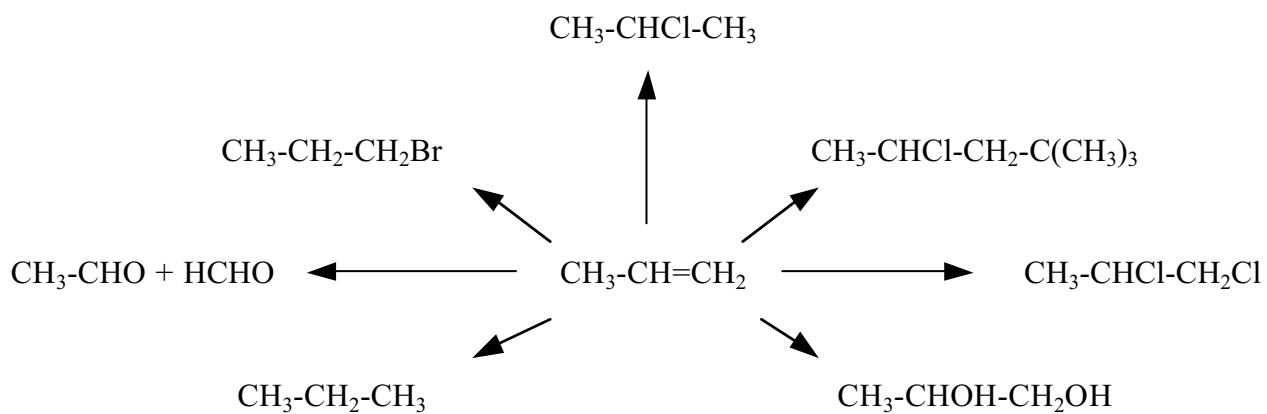
- le 2-chloro-3,3-diméthylbutane (minoritaire)

A l'aide du mécanisme de cette réaction, expliquer les résultats observés.

3. La réaction du but-2-ène avec l' HCl est réalisée dans l'éthanol comme solvant. L'un des produits formés a comme formule $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$.

Quel est ce produit et expliquer sa formation.

4. Compléter les réactions suivantes :



5. On désire établir la structure de l'acide oléique $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$. Pour cela on réalise plusieurs expériences :

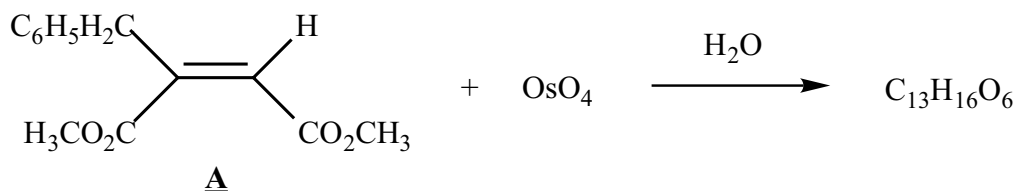
- l'acide oléique traité par l'ozone en milieu réducteur conduit à un mélange de 2 produits, le nonanal et l'acide 8-formyloctanoïque.

- l'acide oléique traité par le KMnO_4 dilué conduit à l'acide 9,10-dihydroxyoctadécanoïque.

Quelle est la structure de cet acide et sa stéréochimie ?

Séance n° 15 Additions Électrophiles

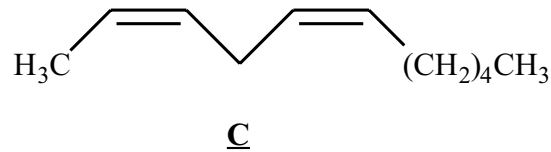
1. Le traitement du 2-benzylmaléate de méthyle **A** par le tétroxyde d'osmium, suivi d'une hydrolyse, conduit à un mélange de composés :



- a) Représenter ces composés en projections de Fischer, en précisant la configuration absolue de chacun des carbones asymétriques.
- b) L'un des constituants de ce mélange est un produit naturel qui présente une intéressante activité biologique, mais il ne peut être isolé du mélange par les méthodes physiques usuelles (cristallisation, distillation, chromatographie, ...). Indiquer brièvement pourquoi.
2. 1) On considère le composé **B** de formule $\text{CH}_2\text{OH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$.
- 1-a) Nommer ce composé en nomenclature officielle.
- 1-b) Combien d'isomères peut-on prévoir pour ce composé et par quel type d'isomérisation ?
- 1-c) Représenter ces isomères et les identifier selon la nomenclature Z et E.
- 2) On part d'un mélange **B** (Z) et **B** (E) et on effectue l'addition de HBr sur la double liaison. On obtient le 3-bromo-4-hydroxybutanal.
- Combien d'isomères peut-on prévoir pour ce composé et par quel type d'isomérisation ?
- 3) On part d'un mélange **B** (Z) et **B** (E) et on effectue l'addition du brome sur la double liaison. On obtient le 2,3-dibromo-4-hydroxybutanal.
- 3-a) Combien de diastéréoisomères correspondent à ce nom ?
- 3-b) Les représenter en convention de Fischer et indiquer s'ils possèdent une activité optique.
- 3-c) Repérer parmi ces diastéréoisomères celui dont la configuration absolue est 2R, 3S. Indiquer l'ordre de priorité des substituants.

3-d) Donner la représentation de cet isomère en projection de Newman.

3. Le composé **C** est un modèle de l'une des chaînes de la lipstatine :



Une réaction d'ozonolyse, dont l'hydrolyse est faite en présence d'un réducteur, est réalisée sur ce produit.

- a) Combien de produits obtient-on ?
- b) Ecrire leur(s) formule(s) semi-développée(s) plane(s).

4. 1) Un mélange racémique **D**, de formule brute $C_6H_{13}Br$, traité par une base forte conduit à un mélange complexe d'isomères de formule brute C_6H_{12} . On isole de ce mélange deux isomères **E** et **E'** de même formule semi-développée plane.

1-a) Sachant que l'ozonolyse de **E** et de **E'** suivie d'une hydrolyse H_3O^+ / Zn conduit à un seul produit organique, qui est un aldéhyde, représenter la formule semi-développée plane de **E** et de **E'**.

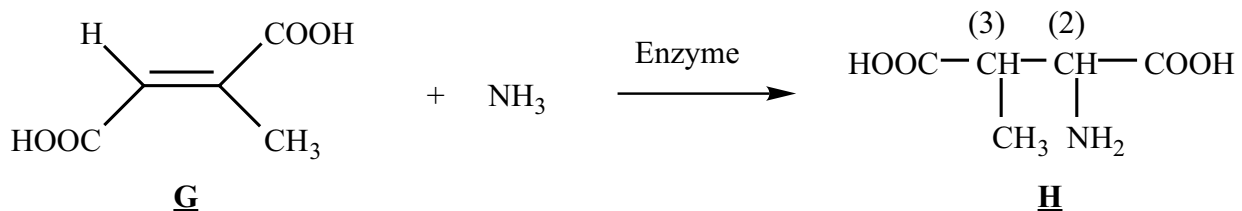
1-b) En déduire la formule semi-développée plane de **D**.

2) L'addition d'une mole de Br_2 sur **E** donne un seul composé **F** optiquement inactif. Par contre, l'addition d'une mole de Br_2 sur **E'** donne un mélange de deux énantiomères.

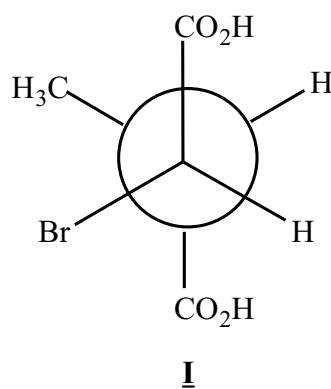
2-a) Représenter le composé **F** en projection de Newman.

2-b) Préciser la formule spatiale de **E** et sa configuration.

5. 1) L'acide mésaconique, représenté ci-dessous et désigné par **G**, est l'un des stéréoisomères de l'acide 2-méthylbutènedioïque. La réaction de **G** avec l'ammoniac (NH_3) en présence d'une enzyme (aspartate ammonialyase) conduit à l'acide méthylaspartique **H** selon le schéma suivant :



- 1-a) Indiquer en nomenclature (Z,E) la nature de **G**. La transformation de **G** en son stéréoisomère est-elle supposée se faire spontanément dans ces conditions normales ?
- 1-b) Combien **H** possède-t-il de carbones asymétriques ? de stéréoisomères ?
- 1-c) Une mesure de l'activité optique (pouvoir rotatoire) du produit **H** obtenu conduit à une valeur de α non nulle. De plus, on observe que **H** n'est pas un mélange d'épimères. Dans ces conditions, **H** pourrait-il être constitué d'un seul stéréoisomère ? d'un mélange d'énantiomères ?
- 2) Au cours de la réaction du §1), on observe la formation du stéréoisomère de **H** dont la configuration absolue de chaque carbone asymétrique est (S). On le désigne par (2S, 3S)-**H**. Par une suite de transformations chimiques, le groupement -NH₂ à été remplacé par un atome de brome. On obtient ainsi le composé **I** :



- 2-a) Représenter le (2S, 3S)-**H** en Fischer.
- 2-b) A quelle série D ou L appartient-il ?
- 2-c) La réaction de fixation de NH₃ se fait-elle selon un mécanisme d'addition syn (cis) ou anti (trans) ?
- 2-d) Quelles sont les configurations absolues des carbones asymétriques de **I** ?
- 2-e) Indiquer si, au cours de la transformation décrite au §2), la substitution du groupe amino par l'atome de brome se fait globalement avec inversion ou rétention de configuration.
- 3) Le dérivé **I** est mis à réagir avec deux équivalents d'éthanol en milieu acide. On obtient, en fin de réaction, un mélange de produits parmi lesquels deux ont une masse molaire identique $M_1 = 239 \text{ g.mol}^{-1}$ et un à la masse molaire $M_2 = 267 \text{ g.mol}^{-1}$. Donner la formule semi-développée de ces trois produits.
- 4) Proposer une méthode simple qui permettrait d'obtenir quantitativement le composé de masse molaire M_2 ?

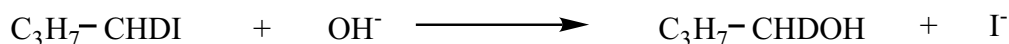
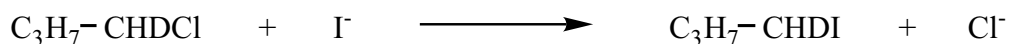
Séance n° 16 Substitutions Nucléophiles - Éliminations

1. La réaction du composé deutérié (R) 1-D-1-chlorobutane avec la soude, conduit à la formation du produit deutérié (S) 1-D-butan-1-ol .

a) Représenter selon la convention de Cram ces deux composés deutériés.

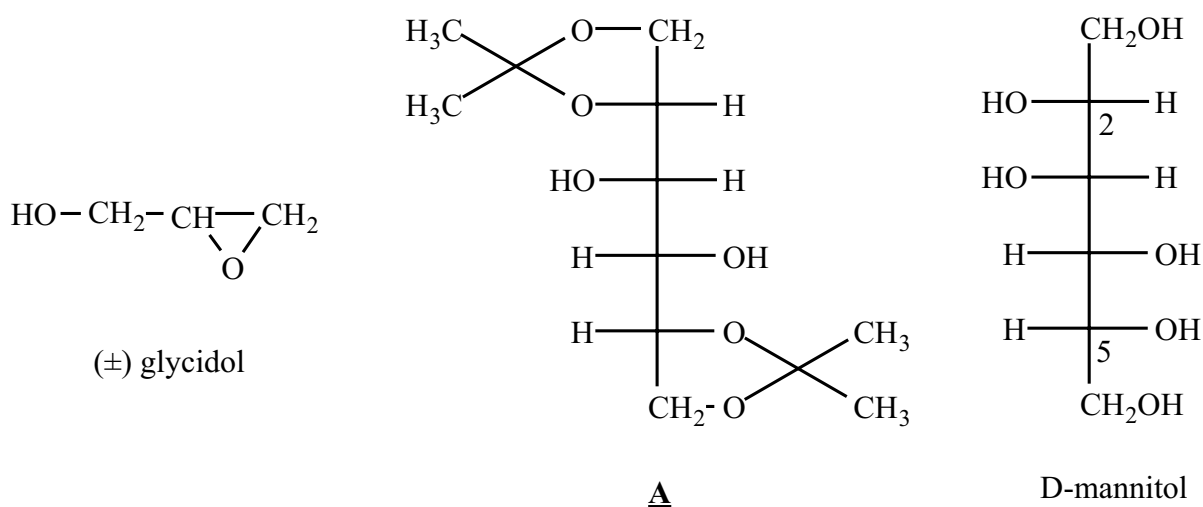
b) De quel type de réaction s'agit-il ? Ecrire la réaction globale ainsi que le mécanisme réactionnel correspondant.

c) Une telle réaction peut être accélérée par les anions I^- selon le mécanisme suivant :

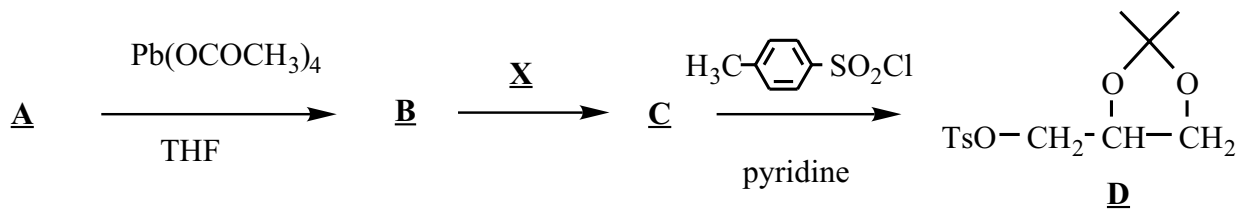


Si le composé de départ possède la configuration (R), quelle est celle du produit final ? Justifier brièvement votre réponse. S'agit-il d'une véritable catalyse ?

2. Le glycidol est un époxyde dérivé du glycérol. C'est un composé dédoublable dont les deux énantiomères sont des intermédiaires importants dans la synthèse de nombreux composés naturels ou de médicaments. L'un de ces énantiomères **F** peut être préparé à partir du dérivé **A** du D-mannitol.



a) Déterminer, en les justifiant, les configurations absolues R ou S des carbones 2 et 5 du D-mannitol. Ce composé est-il un composé chiral ? Expliquer brièvement en utilisant les représentations de Fischer. En soumettant **A** à l'action du tétraacétate de plomb dans le tétrahydrofurane, on obtient un composé **B** qui réduit la liqueur de Fehling.

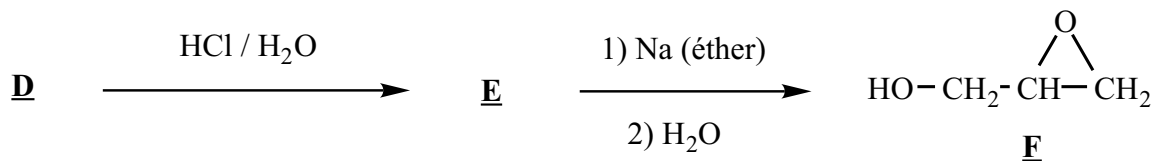


b) Le produit **B** est-il racémique ou optiquement pur ? Donner sa représentation spatiale en prenant le plan moyen du cycle comme plan du dessin.

On soumet alors le composé **B** à un réactif **X** conduisant à **C** dont on fait le tosylate **D**.

c) Préciser la structure de **C**, proposer un réactif **X** et schématiser la réaction **B** → **C**.

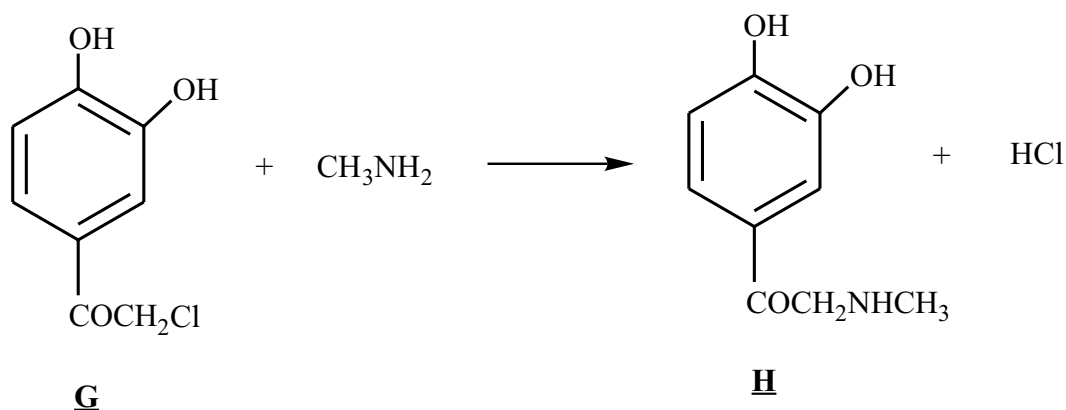
Par chauffage modéré de **D** dans une solution aqueuse de HCl normal, on obtient un nouveau tosylate **E** mais qui peut réagir sur le sodium avec un dégagement d'hydrogène. Il se forme alors une espèce intermédiaire qui se transforme spontanément et donne, après lavage à l'eau, le glycidol **F**.



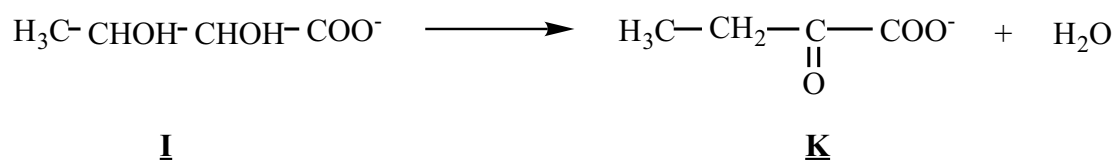
d) Expliquer la formation de **E** (nature de la réaction et mécanisme), préciser sa structure. Quelle(s) réaction(s) peut-il donner avec le sodium ?

e) Schématiser la formation du glycidol **F** et représenter sa structure spatiale. Quel est le type de réaction mis en jeu, quel est le rôle joué par le groupe tosylate ? Le carbone asymétrique présent dans **F** a-t-il subi une inversion de configuration depuis le D-mannitol ?

3. Au cours de la synthèse de l'adrénaline, on fait réagir le composé **G** avec la méthylamine dans un solvant peu polaire. On obtient ainsi le composé **H** selon la réaction suivante :

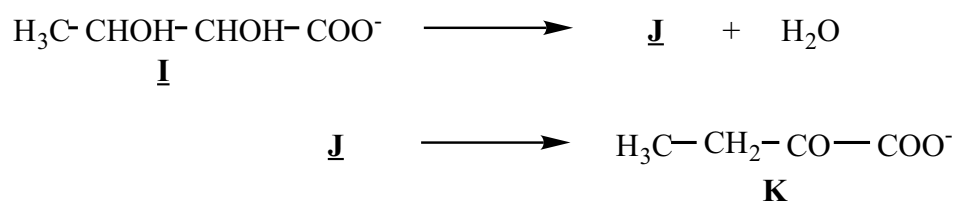


- a) Proposer, pour cette réaction, un mécanisme en accord avec une loi cinétique du deuxième ordre.
- b) La fonction cétonique de **H** est ensuite réduite en alcool pour donner l'adrénaline. Combien de stéréoisomères de configuration possède l'adrénaline ? Les représenter en Fischer (on placera le cycle en bas). Identifier chacun de ces stéréoisomères en nomenclature R-S.
4. La dihydroxyacide déshydratase est une enzyme qui catalyse la réaction suivante :



- a) Représenter selon Fischer l'isomère 2R,3S du dihydroxyacide **I**. Préciser l'ordre de priorité des substituants de chaque carbone asymétrique.

Cette réaction peut être réalisée en l'absence d'enzyme. Le mécanisme simplifié implique un intermédiaire **J** instable :



- b) Ecrire la formule de **J**. Proposer un mécanisme pour la première étape se déroulant en catalyse acide. Représenter les stéréoisomères de **J** et donner leur stéréochimie en nomenclature internationale.
- c) Ecrire le mécanisme de la deuxième étape.

5. Par action du 2-méthyl-3-chloroprop-1-ène sur le toluène en milieu sulfurique, on obtient deux isomères L et L' (C₁₁H₁₅Cl). Le composé le plus abondant L est mis en présence de Mg dans l'éther anhydre. Après réaction, on ajoute du CO₂ sous forme de neige carbonique, puis on hydrolyse en milieu acide et on récupère un produit M qui fond à 77°C.
- Décrire le mécanisme de la réaction conduisant à L et L'.
 - Pourquoi L est-il plus abondant que L' ?
 - Décrire les différentes étapes conduisant de L à M.

Séance n° 17 Alcènes - Alcools (QCMs)

- L'addition d'halogènes sur un éthylénique :
 - suit un mécanisme de trans addition
 - suit un mécanisme de cis addition
 - est une addition électrophile
 - est une réaction non stéréospécifique
 - est une réaction stéréospécifique
- L'addition de brome sur le cyclohexène conduit à :
 - un mélange d'énantiomères
 - un mélange de diastéréoisomère
 - un mélange racémique
- L'addition de chlore sur le trans-stilbène ($C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$) conduit à un composé méso ?
 - Vrai
 - Faux
- L'addition de HBr sur l'acide propénoïque conduit à :
 - une addition suivant la règle de Markovnikov
 - une addition anti-Markovnikov
 - une molécule achirale
- Quels sont les composés obtenus par action de HCl sur les composés suivants ?
 - $CH_3-CH=CH-CH_3$
 - $CF_3-CH=CH_2$
 - $CH_3-CH=CH-Cl$

Lequel de ces composés ne suit pas la règle d'addition des hydracides de Markovnikov ?

- Le produit résultant de l'addition d'eau en milieu acide sur $CH_2=C(CH_3)_2$ est :
 - un alcool primaire
 - un alcool secondaire
 - un alcool tertiaire

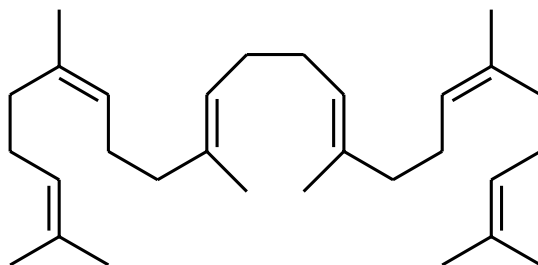
7. L'hydrogénation catalytique du 2,3,4-triméthyl hex-3-ène :
- est une cis-addition
 - est une trans-addition
 - dépend de la géométrie Z ou E de l'éthylénique
 - donne 2 énantiomères érythro si la double liaison est cis
 - donne 2 énantiomères thréo si la double liaison est cis
8. L'hydrogénation catalytique :
- est une cis-addition sur l'éthylénique
 - est une trans-addition sur l'éthylénique
 - dépend de la géométrie Z ou E de l'éthylénique

9. Identifier les hydrocarbures A à F, isomères de formule brute C_5H_{10} , sachant que leur ozonolyse dans les conditions oxydantes donne :

A et A'	→	2 acides
B	→	CO_2 + acide
C	→	CO_2 + acide
D	→	CO_2 + cétone
E	→	acide + cétone
F	→	aucune réaction

Sachant que C par hydrogénation catalytique donne le n-pentane, qu'aurait-on obtenu si l'action de l'ozone avait été suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur ?

10. Le squalène (composé ci-dessous), intermédiaire important dans la synthèse du cholestérol, conduit par ozonolyse en milieu réducteur à combien de composés ?



- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) 6 g) 7 h) 8

11. L'oxydation du 3-méthylhex-3-ène traité par $KMnO_4$ concentré et chaud conduit à :

- Une cétone et un aldéhyde
- Une cétone et un acide
- Un aldéhyde et un acide
- Deux aldéhydes
- Deux acides
- Deux cétones

12. Par hydrogénation catalytique, une mole de l'hydrocarbure **A** de formule brute C_9H_{16} fixe deux moles d'hydrogènes. L'oxydation de **A** par $KMnO_4$ en milieu acide donne de l'acide succinique (butanedioïque), de l'acétone et de l'acide acétique.

Quelle est la formule de **A** ?

13. Qu'obtient-on par action de l'acide nitreux en milieu chlorhydrique sur de la diméthylamine ?

- Un composé nitrosé aromatique
- Une substance cancérigène
- Un sel d'alkylammonium
- Une nitrosamine
- Un alcool

14 et 15. Parmi les composés suivants :

- CH_3-CH_2-COOH
- CH_3-COOH
- $CH_3-CH_2-CO-CH_3$
- $CHO-CH_2-CHO$
- $CH_3-CO-CH_2-CO-CH_3$

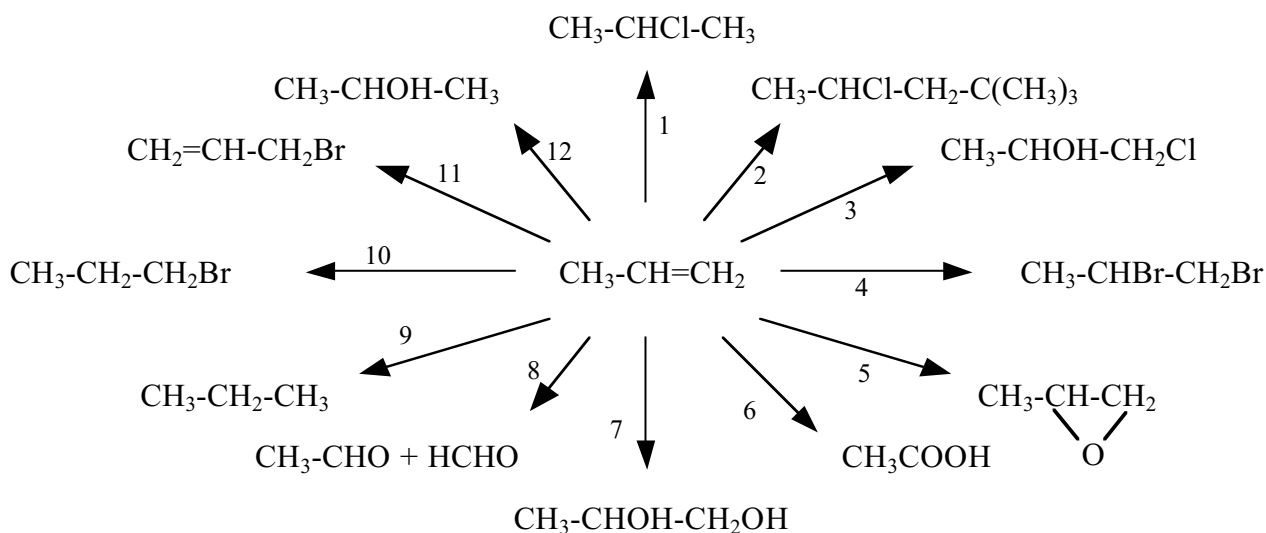
14. Quels sont ceux obtenus après ozonolyse suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur du 1,5-diméthylcyclohexa-1,4-diène ?

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- aucun

15. Quels sont ceux obtenus après action de $KMnO_4$ concentré et chaud sur le 4-méthylhex-3-ène ?

- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- aucun

16. Indiquer les réactifs qui permettent les transformations ci-dessous :



17 et 18. Parmi les propositions suivantes :

- 1) Sont des bases
- 2) Possèdent un doublet libre sur l'azote
- 3) Leurs solutions aqueuses sont basiques
- 4) Possèdent un caractère acide
- 5) Forment des sels d'alkylammonium en présence d'acides

17. Quelles sont celles communes aux amines primaires, secondaires et tertiaires ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

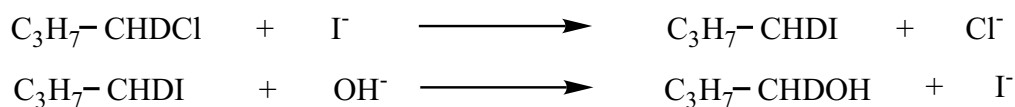
18. Quelles sont celles qui ne concernent que les amines primaires et secondaires ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

19. La réaction du composé deutéré (R) 1-D-1-chlorobutane avec la soude, conduit à la formation du produit deutéré (S) 1-D-butan-1-ol. De quel type de réaction s'agit-il ?

- a) E₁
- b) E₂
- c) hydratation
- d) Oxydation
- e) SN₁
- f) SN₂

20. La réaction précédente peut être accélérée par les anions I⁻ selon le mécanisme suivant :



S'agit-il d'une catalyse ? Expliquer

21. Le bromure de benzyle deutéré C₆H₅-CHD-Br de configuration absolue R réagit avec l'ion méthanolate dans le méthanol.

Quel est le produit obtenu ?

22. L'alanine est l'un des premiers termes des acides α-aminés. Comment peut-on l'obtenir à partir de l'acide 2-chloropropanoïque.

Quel est le produit obtenu ?

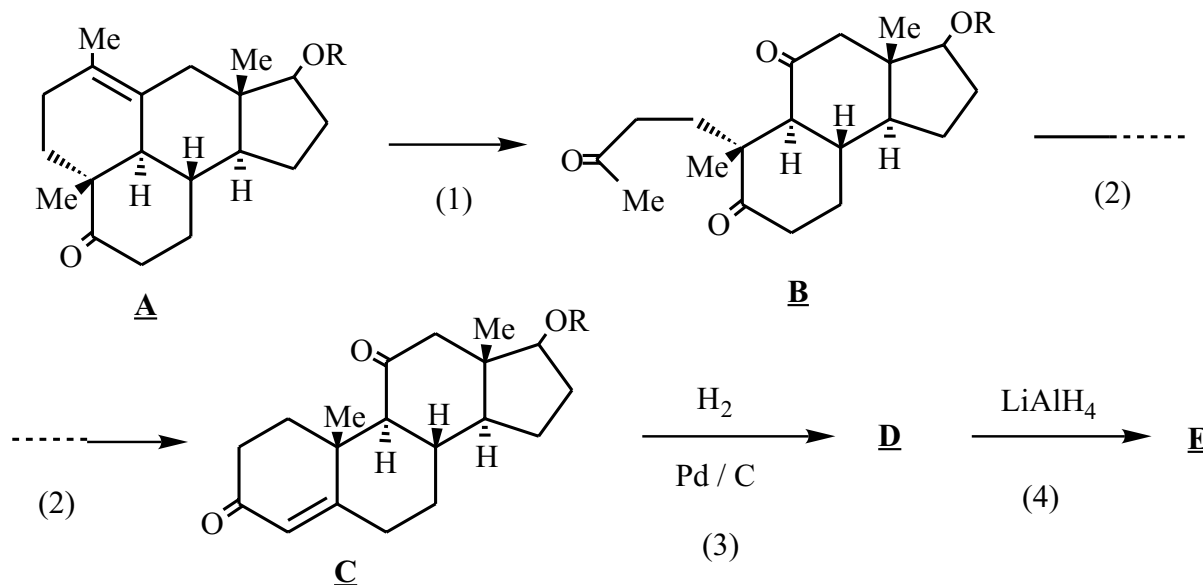
23. Quel produit obtient-on en traitant du bromoéthane en excès par de l'ammoniac ?

24. Le chauffage en milieu acide sulfurique de 2,3-diméthylpentan-3-ol conduit à un mélange d'alcènes.

Quels sont les alcènes obtenus ? Lequel est majoritaire ? Lequel est minoritaire ?

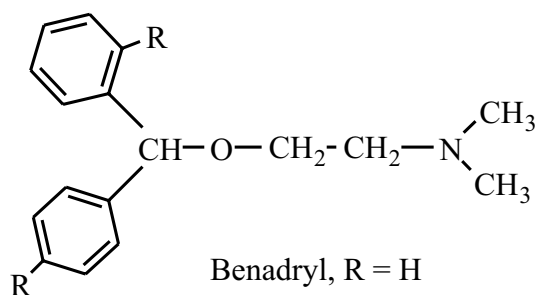
Séance n° 18
Dérivés carbonylés

1. Une synthèse de stéroïdes appartenant à la famille de la cortisone comprend la séquence réactionnelle indiquée dans le schéma suivant :

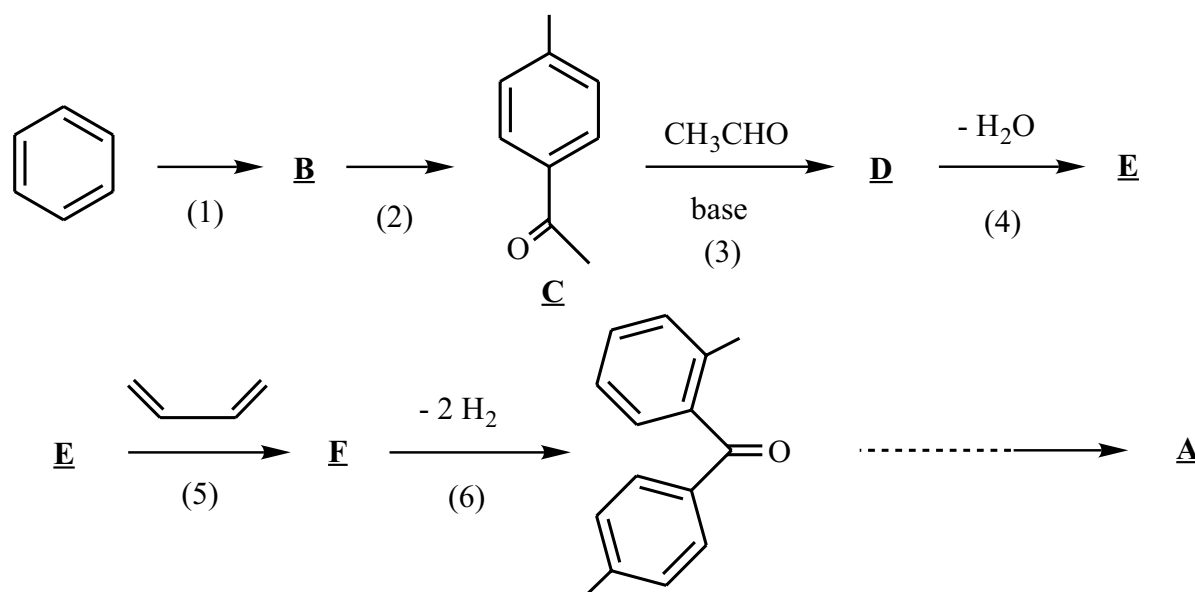


- Quelles sont les réactions permettant de réaliser les transformations (1) et (2) ?
- Quel réactif a-t-on utilisé dans des conditions douces pour réaliser la réaction (1) ? Ecrire la structure de Lewis de ce réactif. Représenter une autre forme limite de cette entité mésomère.
- Quelles sont les conditions pouvant être utilisées pour la réaction (2) ? Ecrire selon la catalyse de votre choix le mécanisme correspondant en utilisant la propanone comme exemple.
- La réaction (2) peut conduire à la formation d'isomères indésirables. Quels sont-ils ? Quelles sont les raisons qui justifient la formation sélective de **C** ?
- L'hydrogénation catalytique à température ambiante et sous pression atmosphérique de **C** conduit à un seul produit **D**, stéréoisomériquement pur. Quel est-il ? Justifier sa formation. Représenter **D** en utilisant des formes chaises. Quelle est la configuration absolue R-S du carbone asymétrique créé ?
- D**, traité par l'hydrure d'aluminium et de lithium dans l'éther à $0^\circ C$ conduit à un composé **E**. Quelle est sa structure ? Combien contient-il de centres asymétriques supplémentaires ?
- Quel serait le produit obtenu en traitant le composé **A** par la tertibutylamine en catalyse acide dans le benzène à reflux ? Proposer un mécanisme pour cette réaction.

2. Le benadryl est un anti-allergique et un anti-inflammatoire.

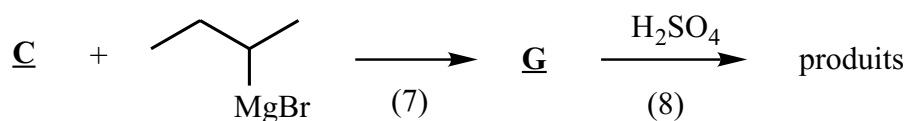


Un homologue A (R = CH₃) est obtenu par une synthèse dont les premières étapes sont les suivantes :



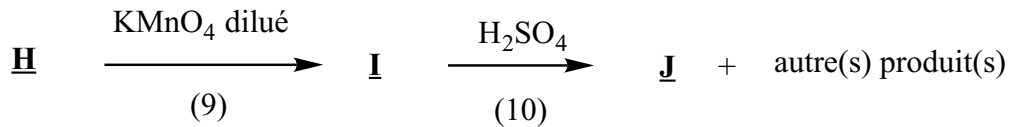
- Quelle doit-être selon vous la formule développée du composé B ? Justifier votre réponse.
- Donner les formules développées des composés D, E et F.
- Décrire les mécanismes des réactions (1), (2), (3) et (5) en précisant les réactifs et les catalyseurs à mettre en oeuvre.

La cétone C réagit sur le bromure de n-butyl-2-magnésium :

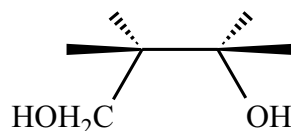


- Quel est le produit G obtenu après hydrolyse ? Préciser le mécanisme de la réaction (7).
- La déshydratation de G en milieu H₂SO₄ dilué donne plusieurs produits. Décrire ces produits. Quel est selon vous le produit principal ? Justifier votre réponse.

Le produit **H** le plus stable subit les réactions suivantes :



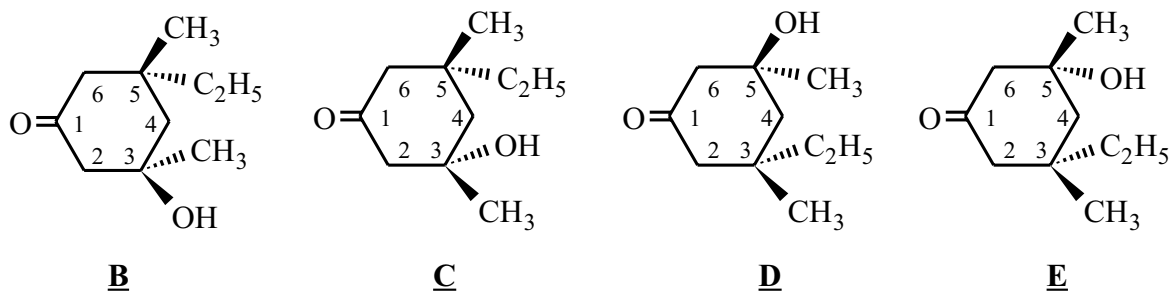
- f) Quelle est la formule développée de **I** ?
- g) La réaction (9) est-elle stéréospécifique ? Si oui, décrire les stéréoisomères obtenus en précisant la configuration des carbones chiraux éventuellement présents.
- Parmi les produits formés au terme de la réaction (10), le produit principal **J** donne un test positif à l'haloforme.
- h) Quel est ce test ?
- i) Donner le mécanisme de la réaction (10).
- j) Justifier la formation des différents produits en expliquant pourquoi **J** est majoritaire.
3. a) Ecrire le D-glycéraldéhyde ($\text{HOCH}_2\text{-CHOH-CHO}$) en projection de Fischer et donner sa configuration absolue.
- b) La réduction du D-glycéraldéhyde avec un excès de borohydrure de sodium (NaBH_4) conduit, après hydrolyse, au glycérol. Ecrire le mécanisme de la réaction. Combien le glycérol comporte-t-il de carbones asymétriques ?
- c) La réduction du D-glycéraldéhyde, faite maintenant avec un excès de borohydrure de sodium deutéré (NaBD_4) est suivie par une hydrolyse avec H_2O . Combien le glycérol obtenu dans ces conditions contient-il d'atomes de deutérium ? Combien comporte-t-il de carbones asymétriques ? Combien obtient-on de stéréoisomères ?
- d) Ecrire la ou les formules de ces glycérols en représentation de Cram selon le modèle indiqué.



Le glycérol obtenu au b) est traité par l'acétone en milieu acide. Théoriquement, ceci peut conduire à deux composés cétales cycliques isomères. L'un **A** est dédoublable, l'autre **B** ne l'est pas. Ecrire le mécanisme de la formation de **A** et **B** (on admettra que la réaction commence par l'un des groupes hydroxyle primaire du glycérol).

- e) L'isomère (+) de **A** est de configuration absolue R. Ecrire sa formule spatiale en perspective.
- f) (+) **A** traité par le chlorure de méthane sulfonyle ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$) conduit au produit **C**. Ecrire la formule de **C**. Pour simplifier on écrira (+) **A** sous la forme $\text{R-CH}_2\text{OH}$ dans la suite du problème.
- g) **C** traité par le cyanure de sodium NaCN conduit à un composé **D**. Ecrire le bilan de la réaction.
- h) Quel est le type de cette réaction et son ordre ? Marche-t-elle bien ? Justifier votre réponse.

4. 1) Un composé A non cyclique, placé en milieu basique fort, conduit à 4 composés B, C, D et E, de même formule brute que A, et dont les formules sont représentées ci-dessous :



1-a) Représenter la formule semi-développée plane de A.

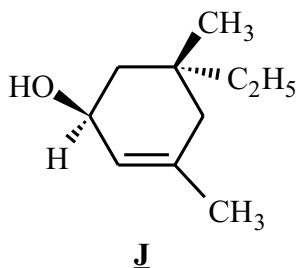
1-b) Indiquer la configuration absolue des carbones 3 et 5 des composés B et C.

1-c) Quelle relation d'isomérie existe entre les composés suivants : B et E, C et E, D et B.

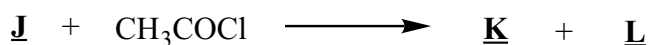
1-d) Le mélange des 4 produits placé en milieu acide, conduit à un mélange de 2 composé F et G, de même formule brute $C_{10}H_{16}O$. Représenter F et G en perspective selon le modèle ci-dessous :



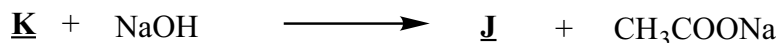
2) On effectue différentes réactions sur le composé J représenté ci-dessous :



2-a) Traité par le chlorure d'acétyle (CH_3COCl), J conduit à K, de formule brute $C_{12}H_{20}O_2$ et à un composé minéral L. Compléter le schéma réactionnel ci-dessous en représentant K en perspective.



2-b) Le traitement de K par la soude en milieu aqueux redonne J selon l'équation ci-dessous :



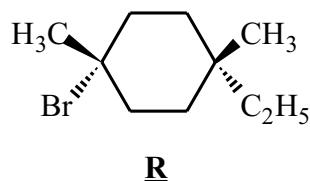
Ecrire le schéma correspondant à cette réaction.

2-c) L'hydrogénation catalytique de J conduit à un mélange de deux composés M et N, de même formule brute $C_{10}H_{20}O$. Représenter M et N en perspective, en utilisant le même modèle que pour F et G.

2-d) **J** est traité par l'ozone, puis hydrolysé dans des conditions réductrices. Représenter en projection de Fischer le produit **P** obtenu.

2-e) **J** est traité par KMnO_4 concentré et chaud. Représenter la formule semi-développée plane du produit **Q** obtenu (de formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}_4$).

3) On considère le composé **R** ci-dessous :



En présence d'ions OH^- , **R** conduit à un mélange de 5 composés **S**, **T**, **U**, **V** et **W** tous formés à partir du même composé intermédiaire par une réaction d'ordre 1.

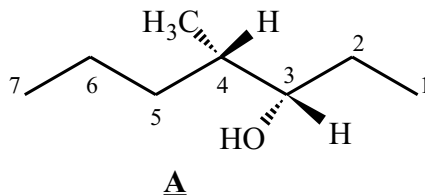
3-a) **S**, **T**, **U** ont même formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{18}$. Sachant que **U** est minoritaire dans le mélange, les représenter en perspective selon le même modèle que précédemment.

3-b) Quelle relation d'isomérisie existe entre les composés **S** et **T** ?

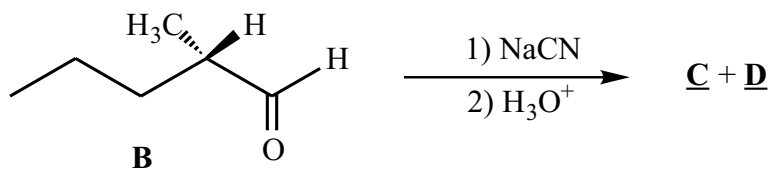
3-c) **V** et **W** ont même formule brute $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}$. Les représenter en perspective selon le même modèle que précédemment.

Séance n° 19 Acides et Dérivés

1. a) Le traitement en milieu acide sulfurique de l'acide malonique (acide propanedioïque) par de l'éthanol fournit un diester. Donner le mécanisme d'estérification.
 - b) En milieu éthanol et en présence d'éthanolate de sodium, ce diester donne naissance à un carbanion dont on justifiera la stabilité.
 - c) Ce carbanion est opposé au 1-bromo butane dans l'éthanol au reflux, puis traité par la potasse alcoolique à 50 % à reflux. Le passage en milieu acide permet d'obtenir avec un rendement voisin de 75 % un composé de formule brute $C_6H_{12}O_2$ et de $pK_a = 4,88$. Préciser les réactions obtenues et la formule développée du produit final.
2. L'émission et la détection de molécules appelées phéromones est le principal mode de communication entre insectes.
 - 1) Ce problème étudie les différentes étapes de la synthèse au laboratoire d'une phéromone de scarabée, le 4-méthyl heptan-3-ol, **A** :



- 1-a) Préciser le numéro des carbones asymétriques de **A**.
- 1-b) Donner leur configuration absolue après avoir précisé l'ordre de priorité des groupements.
- 2) Pour synthétiser **A**, on traite le (S) 2-méthyl pentanal **B** par le cyanure de sodium puis on effectue une hydrolyse acide. On obtient deux produits **C** et **D** :



- 2-a) Préciser le mécanisme de la réaction. On pourra adopter une notation simplifiée pour l'aldéhyde, de type R-CHO.

2-b) Représenter les deux produits **C** et **D** en mettant la chaîne carbonée la plus longue sous forme de « zig-zag » comme ci-dessous :

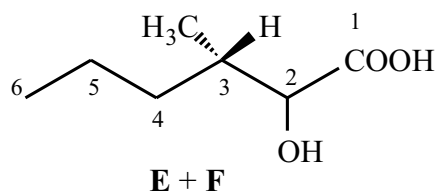


Indiquer la configuration absolue des carbones asymétriques sur les figures.

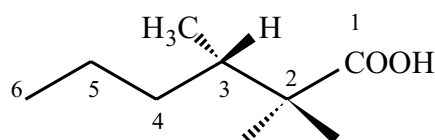
2-c) Justifier d'une phrase le fait que l'on obtienne deux produits.

2-d) Préciser leur relation d'isomérisie.

3) Le mélange **C** + **D** est ensuite transformé par hydrolyse acide en un mélange de deux composés **E** et **F** :



De ce mélange, on isole l'acide (2R,3S) 2-hydroxy-3-méthyl hexanoïque **F**. Représenter ce composé en utilisant le modèle suivant :



4) L'acide **F** est traité par LiAlH_4 et, après hydrolyse acide, conduit à un produit **G**.

4-a) Détailler le mécanisme de la réaction **F** \rightarrow **G**. Utiliser une notation simplifier R-COOH .

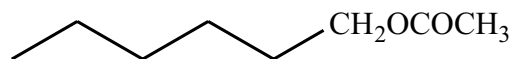
4-b) Donner la formule développée de **G**, indiquer les carbones asymétriques et leur configuration absolue.

5) Le composé **G** est ensuite traité par un mélange $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} / \text{HBr}$. On isole deux bromo-esters diastéréoisomères **H** et **H'** de formule développée : $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CHBr}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$.

5-a) Indiquer quels types de réaction sont mis en jeu dans la transformation **G** \rightarrow **H** + **H'**.

5-b) Expliquer brièvement pourquoi on obtient deux produits (de préférence par un schéma représentant uniquement la partie de la molécule mise en jeu dans la réaction).

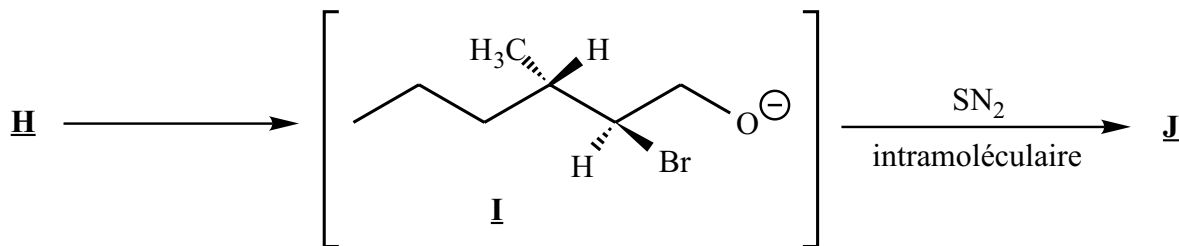
5-c) Représenter les produits **H** et **H'** grâce au symbolisme ci-dessous déjà utilisé pour **F** et **G**, indiquer les carbones asymétriques et leur configuration absolue.



De ce mélange, on isole le produit **H** qui est le stéréoisomère (2S, 3S).

5-d) Indiquer lequel est **H** et lequel est **H'** des deux composés représentés en 5-c).

6) **H** est traitée par le méthanolate de sodium CH_3ONa . La réaction conduit à un composé **J** selon le schéma suivant :



6-a) Donner le mécanisme de formation de l'intermédiaire **I**. On utilisera une notation simplifiée pour **H** : $\text{R-CH}_2\text{-O-CO-CH}_3$.

6-b) Schématiser le mécanisme de la transformation **I** \rightarrow **J**.

6-c) Représenter le composé **J** en perspective, indiquer les carbones asymétriques et leur configuration absolue.

6-d) Justifier brièvement la stéréospécificité de la réaction lors de l'obtention du produit unique **J**.

6-e) Quel est le nom de la fonction créée ?

7) La dernière étape permettant d'accéder à **A** consiste à faire agir sur **J** un dérivé organo-magnésien, le bromure de méthyle magnésium CH_3MgBr . Cette étape est suivie d'une hydrolyse acide.

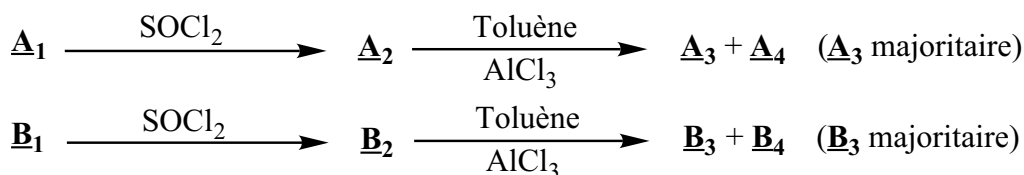
7-a) Schématiser le passage de **J** à **A**.

7-b) Justifier brièvement la régiosélectivité de l'attaque.

3. a) A des solutions de 2-bromo-2-méthyl propane **A** et de 1-bromo-2-méthyl propane **B** dans l'éther anhydre, on ajoute des tournures (copeaux) de magnésium. Après disparition du Mg, on verse les solutions sur du CO_2 solide, puis on ajoute HCl 2 M jusqu'à pH acide. Le traitement de la solution étherée permet d'obtenir **A₁** et **B₁** de formules brutes $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$.

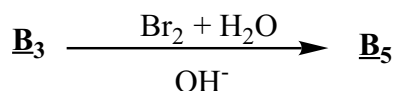
Quelles sont les formules développées de **A₁** et **B₁** ? Donner leurs noms et le principe de formation.

b) **A₁** et **B₁** subissent les réactions suivantes :



Donner les formules développées des différents produits et justifier la production majoritaire de **A₃** et **B₃**

c) Que donne l'action de l'eau de brome en milieu basique sur **A₃** et **B₃** ?



Donner la formule de **B₅** et détailler le mécanisme de sa formation.

d) **B**₅ est traité par de l'éthanolate de sodium dans l'éthanol au reflux pour donner **B**₆. Donner la formule développée de **B**₆ et représenter quatre formes limites.

e) La réduction de **A**₃ par LiAlH₄ dans l'éther conduit à une molécule chirale **A**₅. Représenter les deux énantiomères.

La réduction de **B**₅ par LiAlH₄ donne **B**₇. Combien obtient-on de stéréoisomères ? Représenter l'un de ces stéréoisomères en Cram et en Newmann.

4. On réalise la suite de réactions ci-dessous :

toluène + anhydride succinique en présence de AlCl₃ \longrightarrow **A** (majoritaire)

A + éthanol en milieu acide \longrightarrow **B**

B + bromure d'isopropyl zinc \longrightarrow **C** puis hydrolyse acide \longrightarrow **D**

D est chauffé en présence de H₂SO₄ \longrightarrow **E**

E + SOCl₂ \longrightarrow **F**

F en présence de AlCl₃ \longrightarrow **G** (il se produit une cyclisation)

G + LiAlH₄ \longrightarrow **H** puis hydrolyse acide \longrightarrow **I**

I est chauffé en présence de H₂SO₄ \longrightarrow **J**

a) Donner la formule des composés **A** à **J**.

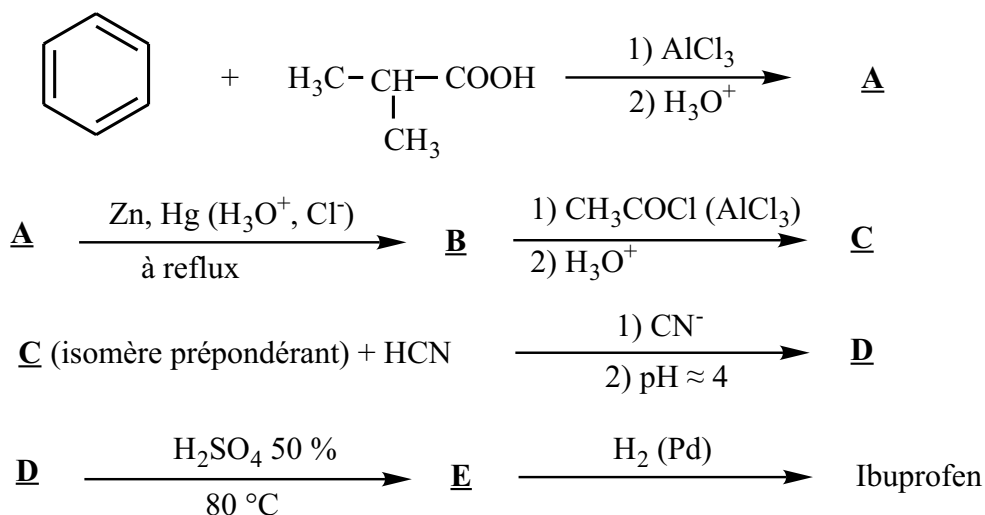
b) Donner une explication électronique sur l'orientation de la réaction sur le toluène.

c) Quelle est l'intérêt de l'estérification dans cette synthèse ?

d) L'addition de brome sur le composé **G** donne un composé **K**.

Combien de stéréoisomères présente **K** ? Les représenter dans l'espace de façon claire et les nommer.

5. L'ibuprofen (C₁₃H₁₈O₂) doué de propriétés anti-inflammatoires, analgésiques et antipyrétiques peut être obtenu par la suite de réactions :



Préciser les diverses réactions et donner les formules développées des différents composés organiques préparés.

Séance n° 20 Dérivés carbonyles - Acides et dérivés (QCMs)

1. Quel(s) produit(s) obtient-on par la décarboxylation de l'acide 2-acétylpropanoïque ?
 - a) HCOOH
 - b) CH₃-CO-CH₃
 - c) CH₃-CO-CH₂-CH₃
 - d) CO₂
 - e) CH₃-CH₂-COO-CH₃

2. Classer les composés ci-dessous par ordre de réactivité croissante lors d'une attaque du groupe CO par un nucléophile.
 CH₃-CHO CCl₃-CHO CH₃-CO-CH₃ CH₃-CO-Cl HCHO CH₃-CO-OCH₃

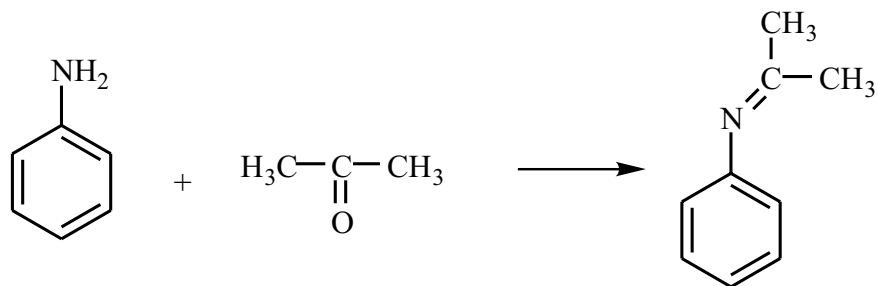
3. Pour quelle(s) réaction(s) un des produits obtenus est l'acétamide ?
 - a) CH₃-CO-CH₃ + HCN \longrightarrow \longrightarrow
 - b) CH₃-CO-Cl + NH₃ \longrightarrow \longrightarrow
 - c) CH₃-COO-CO-CH₃ + NH₃ \longrightarrow \longrightarrow
 - d) CH₃-CN + LiAlH₄ \longrightarrow \longrightarrow

4. Parmi les composés suivants, lequel obtient-on majoritairement après aldolisation-crotonisation du propanal ?
 - a) CH₃-CH₂-CHOH-CH(CH₃)-CHO
 - b) CH₃-CH₂-CH=CH-CHO
 - c) CH₃-CH₂-CH=C(CH₃)-CHO
 - d) CH₃-CH=CH-CH₂-CHO
 - e) CH₃-CH₂-CH₂-CH(CH₃)-CHO

5. Parmi les composés suivants, lequel obtient-on majoritairement après céto-lisation-crotonisation de la butanone ?
 - a) CH₃-CH=CH-CH(CH₃)-CHO
 - b) CH₃-CH(CH₃)-CH₂-CH₂-CHO
 - c) CH₃-CH₂-CO-CH=C(CH₃)-CH₂-CH₃
 - d) CH₃-CO-CH₂-CH₂-CH=CH-CH₃
 - e) CH₃-CO-CH=CH-CH₂-CH₃

6. Quel est le produit de la condensation de 2 molécules d'éthanoate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium ?
- $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-CO-CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{-CO-CH}(\text{CH}_3)\text{-COO-CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COO-CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$
7. Parmi les couples suivants, quels sont ceux présentant la tautomérie céto-énolique ?
- $$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \quad / \quad \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$$
 - $$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \quad / \quad \text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}_2$$
 - $$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\text{CH}_3 \quad / \quad \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{CH}_3}{\underset{|}{\text{C}}}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$$
 - $$\text{H}_3\text{C}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{CH}_2-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5 \quad / \quad \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{C}}}=\text{CH}-\underset{\text{O}}{\underset{\parallel}{\text{C}}}-\text{OC}_2\text{H}_5$$
8. Quels composés obtient-on par chauffage du propanal avec le méthanol en présence d'HCl ?
- $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-COO-CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{O-CHOH-CH}_2\text{-CH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{O-CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{-OCH}_3$
 - $\text{CH}_3\text{O-CHOH-CH}_2\text{OH}$
9. Comment s'appelle la réaction effectuée à la question 8.
- Estérification
 - Hydrolyse
 - Aldolisation
 - Acétalisation
 - Alkylation
10. Quelle est l'étape de la synthèse de Kiliani dont la non stéréospécificité permettra d'obtenir deux énantiomères relativement au nouveau carbone asymétrique ?
- étape 1
 - étape 2
 - étape 3
 - étape 4
 - aucune

11. Quelles sont les propositions exactes concernant la réaction ci-dessous ?



- a) C'est une réaction d'addition nucléophile suivie d'une réaction d'élimination
- b) C'est une réaction de diazotation
- c) Le composé obtenu est une énamine
- d) Le composé obtenu est une imine
- e) Le composé obtenu est appelé base de Schiff

12 et 13. Parmi les réactions suivantes :

- 1) Oxydation d'un thioéther
- 2) Action d'un thiolate sur un dérivé halogéné
- 3) Action d'un chlorure d'acide sur un thiol
- 4) Oxydation d'un thiol par I₂
- 5) Oxydation d'un thiol par l'acide nitrique

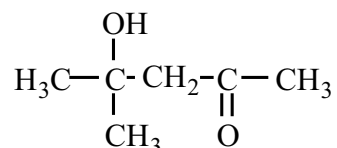
12. Comment obtient-on un thioester ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

13. Comment obtient-on un disulfure d'alkyle ?

- a) 1 b) 2 c) 3 d) 4 e) 5 f) aucun

14 et 15. Soit le composé suivant :



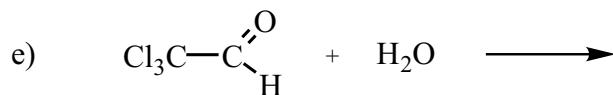
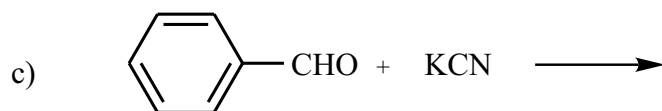
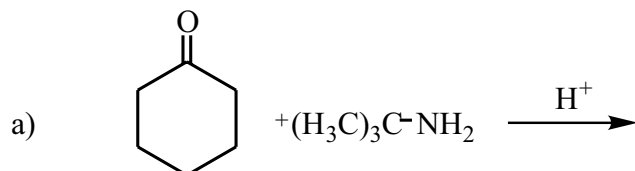
14. Cocher les propositions exactes :

- a) C'est un cétole
- b) Il est obtenu par aldolisation entre une molécule d'éthanal et une molécule de butanal
- c) Il est obtenu par aldolisation entre une molécule de méthanal et une molécule de butanal
- d) Il est obtenu par cétole entre deux molécules d'acétone
- e) Il se déshydrate facilement en milieu acide pour donner un aldéhyde insaturé

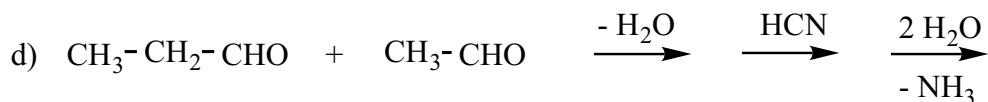
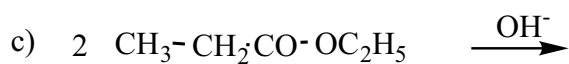
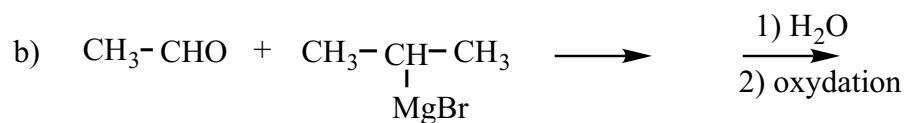
15. Ce composé est transformé en un autre composé en milieu acide, lequel ?

- a) 2-méthyl but-2-ène
- b) 4-méthyl pent-2-ène
- c) 2-méthyl pent-2-ène-3-one
- d) 4-méthyl pent-3-ène-2-one
- e) 2-méthyl but-3-ène-2-one

16. Donner le bilan et le mécanisme des réactions suivantes :



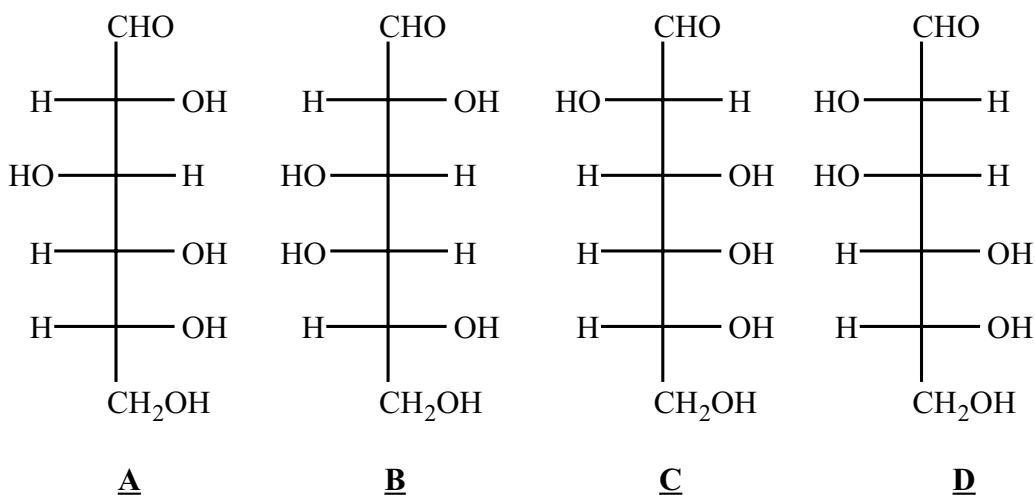
17. Compléter les réactions organiques suivantes en donnant brièvement les justifications nécessaires (polarisation des liaisons impliquées dans les réactions) :



Séance n° 21

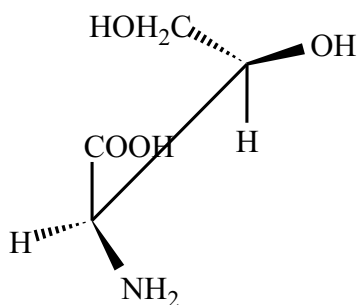
Révisions

1. Donner la configuration électronique du Cl et de Cl⁻. Justifier la forte électronégativité du Cl.
2. Donner le schéma de Lewis de SO₄²⁻, SO₃²⁻, SO₂²⁻, SO₃, et prévoir leur forme géométrique par la VSEPR.
3. Quel est l'état d'hybridation du C dans l'acrylonitrile (CH₂CHCN) et le 4-méthylpent-3-ène-2-one.
4. Les points d'ébullition de l'acide crotonique (acide trans but-2-énoïque) et de ses esters méthylique et éthylique ont les valeurs 120°C, 139°C et 181°C. Attribuer, en expliquant, les points d'ébullition.
5. Soient les composés **A** à **D** suivants :

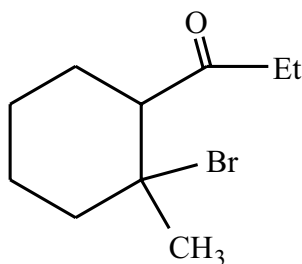


- a) Déterminer la configuration absolue des C asymétriques du composé **A**.
- b) Préciser les énantiomères, diastéréoisomères, et épimères.
- c) Que dire du composé **D** obtenu par oxydation douce de la fonction alcool primaire.

6. A quelle série D ou L appartient cet acide aminé ?



7. a) Donner le formule développée du (Z) 3-méthylpent-2-ène **A**.
- b) **A** est mis à réagir avec un peracide. Représenter les composés **B** formés.
- c) Les composés **B** sont solubilisés dans le méthanol auquel on a ajouté des quantités catalytiques d'acide fort. De nouveaux composés **C** sont formés. Représenter-les.
- d) Par ailleurs, les composés **B** sont mis dans une solution de soude. Quels sont les composés **D** formés ?
- e) Parmi les composés **C** et **D** formés, existe-t-il des diastéréoisomères thréo ? Si oui, lesquels.
- f) Les composés **D** sont mis en présence d'acide fort. Ils sont transformés en composés **E**. Donner leur formule et le mécanisme de leur formation.
- g) Proposer une réaction permettant de conduire aux composés **D** à partir d'un éthylénique **F** à préciser.
8. On effectue plusieurs réactions à partir du 1-méthylcyclohexène.
- a) Ecrire les composés obtenus, désigner ceux qui possèdent une activité optique et préciser la configuration absolue des C asymétriques éventuels.
- 1) Après traitement par HBr.
 - 2) Après traitement par Br₂.
- b) Comment a-t-on pu obtenir le composé suivant :



9. a) L'acétylénique deutéré $C_6H_5-C\equiv C-D$ **A** soumis à une hydrogénation catalytique par l'hydrogène moléculaire conduit à un seul stéréoisomère **B**. Ecrire sa formule.
- b) **B** est traité par un peracide. Ecrire la structure de Lewis du peracide, et, en utilisant les conventions de Cram, les formules des produits **C** formés. Indiquer la configuration absolue de chaque C asymétrique.
- c) Les composés **C** sont traités par LiBT dans les conditions d'une SN_2 . Ecrire les formules des composés **D** formés en représentation de Cram.
- d) On sépare les composés **D** puis on les oxyde en cétones de type $R-CO-C_6H_5$ puis en acides de type $R-COOH$.
- e) Les acides formés peuvent être utilisés pour étudier la réaction entre l'acétylcoenzyme A, $CH_3-CO-SCoA$ et le glyoxylate $OHC-CO^{2-}$, en présence de l'enzyme malate synthétase, pour former le L-malate (2-hydroxybutanedioate). Ecrire le mécanisme de cette réaction sachant que l'acétylcoenzyme A réagit comme un ester CH_3-COOR .

PÉRIODE

CLASSIFICATION PÉRIODIQUE DES ÉLÉMENTS

GAZ
RARES

GROUPE IA		LÉGENDE										GAZ RARES		
NUMÉRO ATOMIQUE	SYMBÔLE	NOM	NUMÉRO ATOMIQUE	SYMBÔLE	NOM	NUMÉRO ATOMIQUE	SYMBÔLE	NOM	NUMÉRO ATOMIQUE	SYMBÔLE	NOM	NUMÉRO ATOMIQUE	SYMBÔLE	NOM
1	H	Hydrogène	2	He	Hélium	3	Li	Lithium	4	Be	Béryllium	5	B	Bore
6	C	Carbone	7	N	Azote	8	O	Oxygène	9	F	Fluor	10	Ne	Néon
11	Na	Sodium	12	Mg	Magnésium	13	Al	Aluminium	14	Si	Silicium	15	P	Phosphore
19	K	Potassium	20	Ca	Calcium	21	Sc	Scandium	22	Ti	Titane	23	V	Vanadium
37	Rb	Rubidium	38	Sr	Strontium	39	Y	Yttrium	40	Zr	Zirconium	41	Nb	Niobium
55	Cs	Césium	56	Ba	Baryum	57	La	Lanthane	58	Ce	Cérium	59	Pr	Praseodyme
87	Fr	Francium	88	Ra	Radium	89	Ac	Actinium	90	Th	Thorium	91	Pa	Protactinium
97	Bk	Berkélium	98	Cf	Californium	99	Es	Einsteinium	100	Fm	Fermium	101	Md	Mendélévium
103	Lw	Laurencium	104	Rf	Réfractaire	105	Db	Dubnium	106	Sg	Seaborgium	107	Bh	Berkelium
108	Hs	Hassium	109	Mt	Moscovium	110	Ds	Darmstadtium	111	Rg	Röntgenium	112	Cn	Copernicium
113	Nh	Nihonium	114	Fl	Flerovium	115	Mc	Moscovium	116	Lv	Livermorium	117	Ts	Tennessium
118	Og	Oganesson	119	Uu	Ununennium	120	Uub	Unbinilium	121	Uut	Untrium	122	Uuq	Unquadium
123	Uuq	Unquadium	124	Uub	Unbinilium	125	Uut	Untrium	126	Uuq	Unquadium	127	Uuq	Unquadium
128	Uuq	Unquadium	129	Uub	Unbinilium	130	Uut	Untrium	131	Uuq	Unquadium	132	Uuq	Unquadium
133	Uuq	Unquadium	134	Uub	Unbinilium	135	Uut	Untrium	136	Uuq	Unquadium	137	Uuq	Unquadium
138	Uuq	Unquadium	139	Uub	Unbinilium	140	Uut	Untrium	141	Uuq	Unquadium	142	Uuq	Unquadium
143	Uuq	Unquadium	144	Uub	Unbinilium	145	Uut	Untrium	146	Uuq	Unquadium	147	Uuq	Unquadium
148	Uuq	Unquadium	149	Uub	Unbinilium	150	Uut	Untrium	151	Uuq	Unquadium	152	Uuq	Unquadium
153	Uuq	Unquadium	154	Uub	Unbinilium	155	Uut	Untrium	156	Uuq	Unquadium	157	Uuq	Unquadium
158	Uuq	Unquadium	159	Uub	Unbinilium	160	Uut	Untrium	161	Uuq	Unquadium	162	Uuq	Unquadium
163	Uuq	Unquadium	164	Uub	Unbinilium	165	Uut	Untrium	166	Uuq	Unquadium	167	Uuq	Unquadium
168	Uuq	Unquadium	169	Uub	Unbinilium	170	Uut	Untrium	171	Uuq	Unquadium	172	Uuq	Unquadium
173	Uuq	Unquadium	174	Uub	Unbinilium	175	Uut	Untrium	176	Uuq	Unquadium	177	Uuq	Unquadium
178	Uuq	Unquadium	179	Uub	Unbinilium	180	Uut	Untrium	181	Uuq	Unquadium	182	Uuq	Unquadium
183	Uuq	Unquadium	184	Uub	Unbinilium	185	Uut	Untrium	186	Uuq	Unquadium	187	Uuq	Unquadium
188	Uuq	Unquadium	189	Uub	Unbinilium	190	Uut	Untrium	191	Uuq	Unquadium	192	Uuq	Unquadium
193	Uuq	Unquadium	194	Uub	Unbinilium	195	Uut	Untrium	196	Uuq	Unquadium	197	Uuq	Unquadium
198	Uuq	Unquadium	199	Uub	Unbinilium	200	Uut	Untrium	201	Uuq	Unquadium	202	Uuq	Unquadium
203	Uuq	Unquadium	204	Uub	Unbinilium	205	Uut	Untrium	206	Uuq	Unquadium	207	Uuq	Unquadium
208	Uuq	Unquadium	209	Uub	Unbinilium	210	Uut	Untrium	211	Uuq	Unquadium	212	Uuq	Unquadium
213	Uuq	Unquadium	214	Uub	Unbinilium	215	Uut	Untrium	216	Uuq	Unquadium	217	Uuq	Unquadium
218	Uuq	Unquadium	219	Uub	Unbinilium	220	Uut	Untrium	221	Uuq	Unquadium	222	Uuq	Unquadium
223	Uuq	Unquadium	224	Uub	Unbinilium	225	Uut	Untrium	226	Uuq	Unquadium	227	Uuq	Unquadium
228	Uuq	Unquadium	229	Uub	Unbinilium	230	Uut	Untrium	231	Uuq	Unquadium	232	Uuq	Unquadium
233	Uuq	Unquadium	234	Uub	Unbinilium	235	Uut	Untrium	236	Uuq	Unquadium	237	Uuq	Unquadium
238	Uuq	Unquadium	239	Uub	Unbinilium	240	Uut	Untrium	241	Uuq	Unquadium	242	Uuq	Unquadium
243	Uuq	Unquadium	244	Uub	Unbinilium	245	Uut	Untrium	246	Uuq	Unquadium	247	Uuq	Unquadium
248	Uuq	Unquadium	249	Uub	Unbinilium	250	Uut	Untrium	251	Uuq	Unquadium	252	Uuq	Unquadium
253	Uuq	Unquadium	254	Uub	Unbinilium	255	Uut	Untrium	256	Uuq	Unquadium	257	Uuq	Unquadium
258	Uuq	Unquadium	259	Uub	Unbinilium	260	Uut	Untrium	261	Uuq	Unquadium	262	Uuq	Unquadium
263	Uuq	Unquadium	264	Uub	Unbinilium	265	Uut	Untrium	266	Uuq	Unquadium	267	Uuq	Unquadium
268	Uuq	Unquadium	269	Uub	Unbinilium	270	Uut	Untrium	271	Uuq	Unquadium	272	Uuq	Unquadium
273	Uuq	Unquadium	274	Uub	Unbinilium	275	Uut	Untrium	276	Uuq	Unquadium	277	Uuq	Unquadium
278	Uuq	Unquadium	279	Uub	Unbinilium	280	Uut	Untrium	281	Uuq	Unquadium	282	Uuq	Unquadium
283	Uuq	Unquadium	284	Uub	Unbinilium	285	Uut	Untrium	286	Uuq	Unquadium	287	Uuq	Unquadium
288	Uuq	Unquadium	289	Uub	Unbinilium	290	Uut	Untrium	291	Uuq	Unquadium	292	Uuq	Unquadium
293	Uuq	Unquadium	294	Uub	Unbinilium	295	Uut	Untrium	296	Uuq	Unquadium	297	Uuq	Unquadium
298	Uuq	Unquadium	299	Uub	Unbinilium	300	Uut	Untrium	301	Uuq	Unquadium	302	Uuq	Unquadium
303	Uuq	Unquadium	304	Uub	Unbinilium	305	Uut	Untrium	306	Uuq	Unquadium	307	Uuq	Unquadium
308	Uuq	Unquadium	309	Uub	Unbinilium	310	Uut	Untrium	311	Uuq	Unquadium	312	Uuq	Unquadium
313	Uuq	Unquadium	314	Uub	Unbinilium	315	Uut	Untrium	316	Uuq	Unquadium	317	Uuq	Unquadium
318	Uuq	Unquadium	319	Uub	Unbinilium	320	Uut	Untrium	321	Uuq	Unquadium	322	Uuq	Unquadium
323	Uuq	Unquadium	324	Uub	Unbinilium	325	Uut	Untrium	326	Uuq	Unquadium	327	Uuq	Unquadium
328	Uuq	Unquadium	329	Uub	Unbinilium	330	Uut	Untrium	331	Uuq	Unquadium	332	Uuq	Unquadium
333	Uuq	Unquadium	334	Uub	Unbinilium	335	Uut	Untrium	336	Uuq	Unquadium	337	Uuq	Unquadium
338	Uuq	Unquadium	339	Uub	Unbinilium	340	Uut	Untrium	341	Uuq	Unquadium	342	Uuq	Unquadium
343	Uuq	Unquadium	344	Uub	Unbinilium	345	Uut	Untrium	346	Uuq	Unquadium	347	Uuq	Unquadium
348	Uuq	Unquadium	349	Uub	Unbinilium	350	Uut	Untrium	351	Uuq	Unquadium	352	Uuq	Unquadium
353	Uuq	Unquadium	354	Uub	Unbinilium	355	Uut	Untrium	356	Uuq	Unquadium	357	Uuq	Unquadium
358	Uuq	Unquadium	359	Uub	Unbinilium	360	Uut	Untrium	361	Uuq	Unquadium	362	Uuq	Unquadium
363	Uuq	Unquadium	364	Uub	Unbinilium	365	Uut	Untrium	366	Uuq	Unquadium	367	Uuq	Unquadium
368	Uuq	Unquadium	369	Uub	Unbinilium	370	Uut	Untrium	371	Uuq	Unquadium	372	Uuq	Unquadium
373	Uuq	Unquadium	374	Uub	Unbinilium	375	Uut	Untrium	376	Uuq	Unquadium	377	Uuq	Unquadium
378	Uuq	Unquadium	379	Uub	Unbinilium	380	Uut	Untrium	381	Uuq	Unquadium	382	Uuq	Unquadium
383	Uuq	Unquadium	384	Uub	Unbinilium	385	Uut	Untrium	386	Uuq	Unquadium	387	Uuq	Unquadium
388	Uuq	Unquadium	389	Uub	Unbinilium	390	Uut	Untrium	391	Uuq	Unquadium	392	Uuq	Unquadium
393	Uuq	Unquadium	394	Uub	Unbinilium	395	Uut	Untrium	396	Uuq	Unquadium	397	Uuq	Unquadium
398	Uuq	Unquadium	399	Uub	Unbinilium	400	Uut	Untrium	401	Uuq	Unquadium	402	Uuq	Unquadium
403	Uuq	Unquadium	404	Uub	Unbinilium	405	Uut	Untrium	406	Uuq	Unquadium	407	Uuq	Unquadium
408	Uuq	Unquadium	409	Uub	Unbinilium	410	Uut	Untrium	411	Uuq	Unquadium	412	Uuq	Unquadium
413	Uuq	Unquadium	414	Uub	Unbinilium	415	Uut	Untrium	416	Uuq	Unquadium	417	Uuq	Unquadium
418	Uuq	Unquadium	419	Uub	Unbinilium	420	Uut	Untrium	421	Uuq	Unquadium	422	Uuq	Unquadium
423	Uuq	Unquadium	424	Uub	Unbinilium	425	Uut	Untrium	426	Uuq	Unquadium	427	Uuq	Unquadium
428	Uuq	Unquadium	429	Uub	Unbinilium	430	Uut	Untrium	431	Uuq	Unquadium	432	Uuq	Unquadium
433	Uuq	Unquadium	434	Uub	Unbinilium	435	Uut	Untrium	436	Uuq	Unquadium	437	Uuq	Unquadium
438	Uuq	Unquadium	439	Uub	Unbinilium	440	Uut	Untrium	441	Uuq	Unquadium	442	Uuq	Unquadium
443	Uuq	Unquadium	444	Uub	Unbinilium	445	Uut	Untrium	446	Uuq	Unquadium	447	Uuq	Unquadium
448	Uuq	Unquadium	449	Uub	Unbinilium	450	Uut	Untrium	451	Uuq	Unquadium	452	Uuq	Unquadium
453	Uuq	Unquadium	454	Uub	Unbinilium	455	Uut	Untrium	456	Uuq	Unquadium	457	Uuq	Unquadium
458	Uuq	Unquadium	459	Uub	Unbinilium	460	Uut	Untrium	461	Uuq	Unquadium	462	Uuq	Unquadium
463	Uuq	Unquadium	464	Uub	Unbinilium	465	Uut	Untrium	466	Uuq	Unquadium	467	Uuq	Unquadium
468	Uuq	Unquadium	469	Uub	Unbinilium	470	Uut	Untrium	471	Uuq	Unquadium	472	Uuq	Unquadium
473	Uuq	Unquadium	474	Uub	Unbinilium	475	Uut	Untrium	476	Uuq	Unquadium	477	Uuq	Unquadium
478	Uuq	Unquadium	479	Uub	Unbinilium	480	Uut	Untrium	481	Uuq	Unquadium	482	Uuq	Unquadium
483	Uuq	Unquadium	484	Uub	Unbinilium	485	Uut	Untrium	486	Uuq	Unquadium	487	Uuq	Unquadium
488	Uuq	Unquadium	489	Uub	Unbinilium	490	Uut	Untrium	491	Uuq	Unquadium	492	Uuq	Unquadium
493	Uuq	Unquadium	494	Uub	Unbinilium									