



# PASS/LAS

Correction

## UE16 – ED 3

1<sup>er</sup> mars 2021

Fait par la team UE16

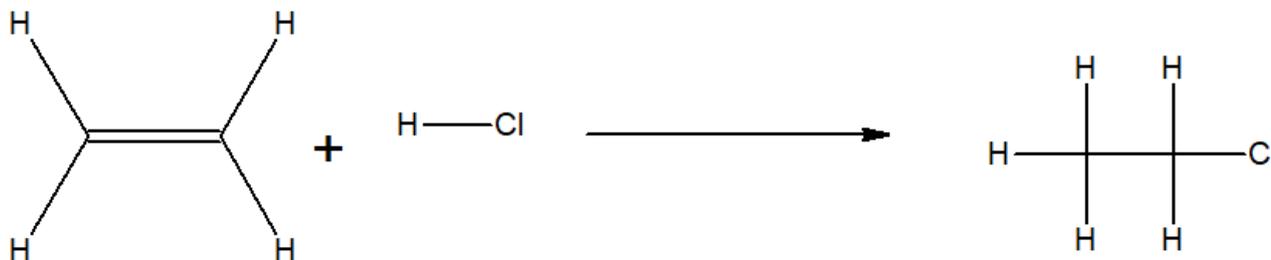
Relu par Mr Guillon

### QCM 1 : DE

- A. **FAUX**, le propène a pour formule  $\text{CH}_3\text{-CH=CH}_2$ . Seuls les carbones engagés dans la double liaison sont hybridés  $\text{sp}^2$ . Le carbone non engagé dans la double liaison, lié à un carbone et trois hydrogènes est hybridé  $\text{sp}^3$ . Pour calculer un degré d'hybridation, on utilise la formule [(nombre de liaisons  $\sigma$  + doublets non liants) -1].
- B. **FAUX**, les alcènes **trans** ou **E** sont **plus stables** que les alcènes **cis** ou **Z**.
- C. **FAUX**, plus un alcène est **substitué** au niveau de sa double liaison, plus il est **stable**.
- D. **VRAI**, les carbones impliqués dans la double liaison d'un alcène hybridés  $\text{sp}^2$  permettent un environnement plan.
- E. **VRAI**, une double liaison est un site riche en électrons, qui a donc des propriétés nucléophiles.

### QCM 2 : B

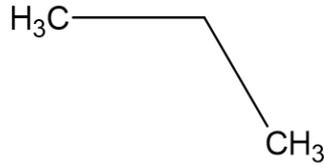
- A. **FAUX**, une réaction **régiosélective** conduit à **2 produits** en quantité différente et que l'un deux est plus abondant. Les deux produits obtenus sont appelés régioisomères. Une réaction **régiospécifique** conduit à un **seul isomère**.
- B. **VRAI**, selon la règle de **Markovnikov**, lors de l'ajout d'une molécule **asymétrique**, le produit majoritaire est celui qui passe par le **carbocation le plus stable**, c'est à dire le plus substitué entre les 2 carbones engagés dans la double liaison.
- C. **FAUX**, une hydrogénation catalytique sur un alcène est un ajout de **H<sub>2</sub>** c'est-à-dire une molécule **symétrique**. On aura l'ajout d'un H sur chacun des carbones de la double liaison. On obtiendra qu'un seul produit, la réaction est donc **régiospécifique**.
- D. **FAUX**, **KMnO<sub>4</sub> dilué** sur un alcène produit un diol. En présence de **KMnO<sub>4</sub> concentré**, un alcène est oxydé en dérivés carbonyles.
- E. **FAUX**, d'après la règle de Markovnikov, l'ajout d'une molécule **asymétrique** tel que **HCl**, le produit majoritaire est celui qui passe par le **carbocation le plus stable**. Généralement on obtient 2 produits en quantité différente donc la réaction est régiosélective. Cependant dans un **éthène H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>**, les carbones portent les mêmes substituants et donc les carbocations formés sont identiques. L'ajout de H sur un C et de Cl sur l'autre conduit à un seul et même produit : le chloroéthane.



**QCM 3 : A**

A. **VRAI**, voici une méthode:

- Chercher la taille de la chaîne carbonée principale dans la racine du nom IUPAC :  
 ↳ 2-méthyl**prop**-1-ène  
 ↳ racine prop = 3

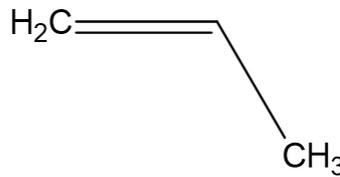


- Quel est le groupement principal?

Il apparaît en suffixe avec sa position et son nombre d'occurrence.

↳ 2-méthylprop-**1-ène**

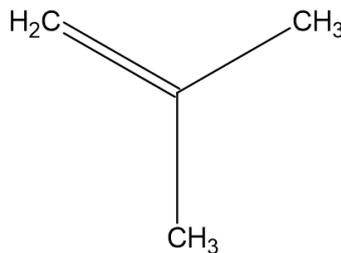
↳ il y a une double liaison ou groupement alcène en position 1



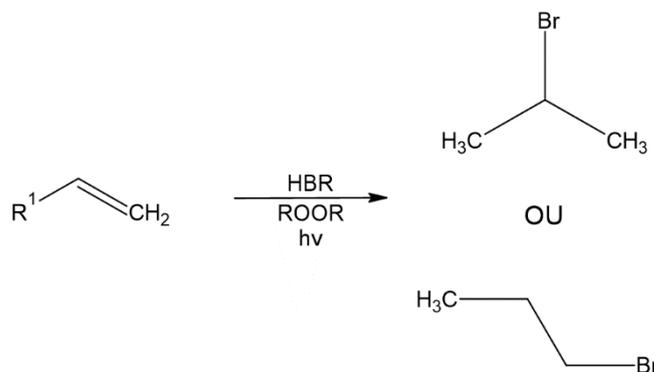
- On recherche les éventuels groupes fonctionnels secondaires ou substituants dans les préfixes:

↳ 2-méthylprop-**1-ène**

↳ il y a un seul méthyl (CH<sub>3</sub>) en position 2

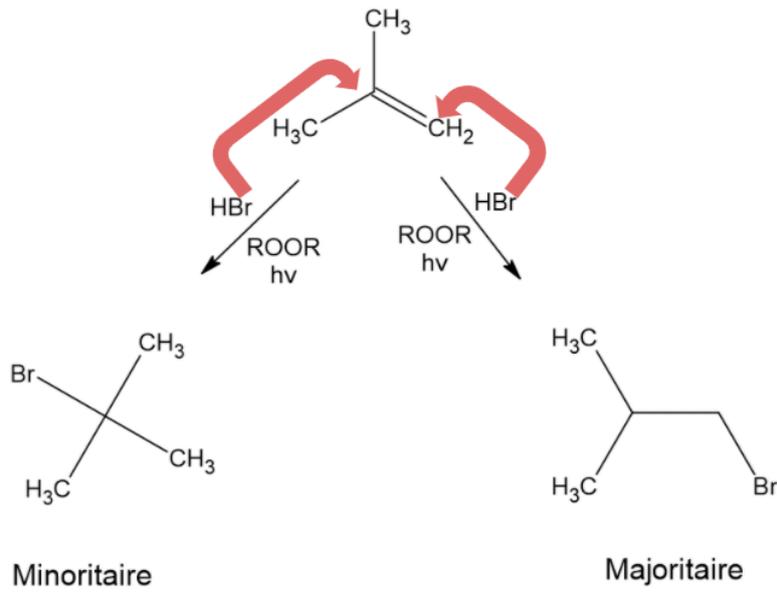


B. **FAUX**, la réaction d'un alcène avec HBr avec le ROOR et hv forme un dérivé **MONOhalogéné**. C'est une hydrohalogénéation. Contrairement aux réactions de dihalogénéation où l'on obtient un dérivé dihalogéné.

**Formule Générale:**

C. **FAUX**, cette réaction est une réaction radicalaire et correspond à une **addition anti-Markonikov** (ou effet **Karasch**). Ainsi le produit majoritaire passe par un l'intermédiaire radical le plus stable donc le plus substitué. Autrement dit, le composé le composé majoritaire est celui où le Br se lie au C de la double liaison le moins substitué.

## D. FAUX,

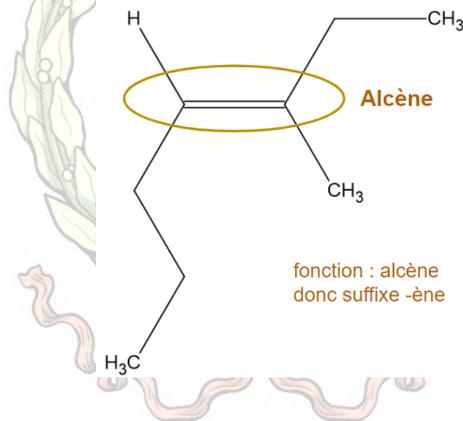


## E. FAUX, cf. D

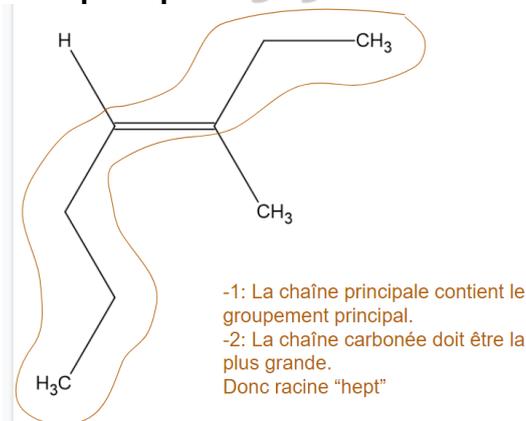
**QCM 4 : CE**

A. FAUX, en suivant la méthodologie proposée dans le cours de nomenclature de M. Guillon,

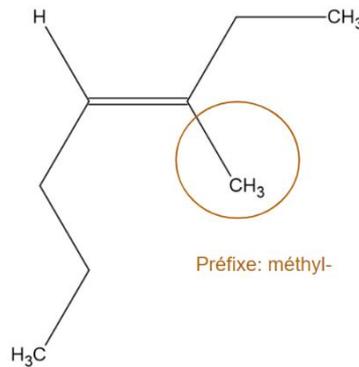
- On repère le **groupe principal ou fonction principale**:



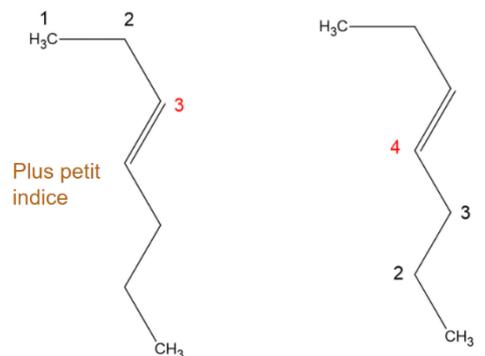
- On identifie la **chaîne carbonée principale**:



- On repère le substituant qu'est le méthyle :

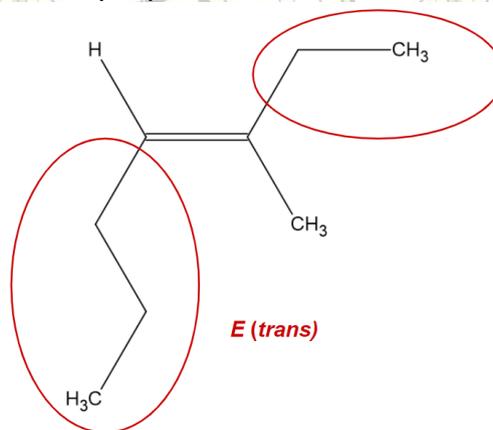


- On trouve l'ordre dans lequel on lit la chaîne carbonée (le groupement fonctionnel doit avoir l'indice le plus petit):

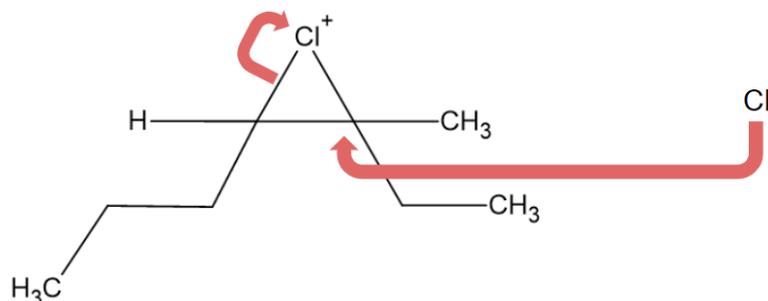


Finalement on trouve le nom suivant : **3-méthylhept-3-ène**

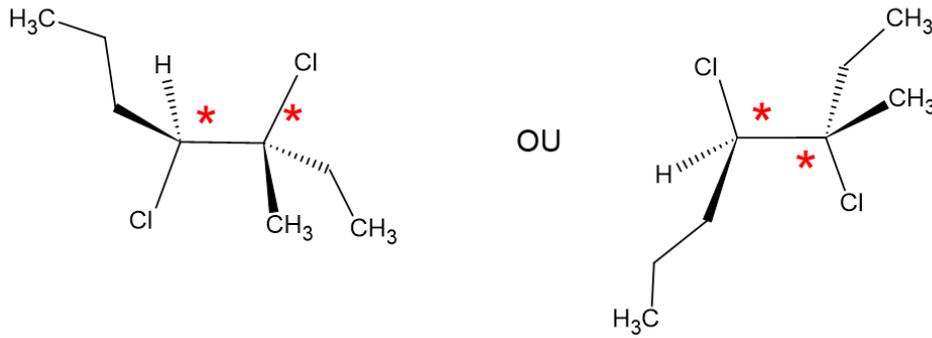
B. **FAUX**, afin de déterminer l'isométrie *Z/E*, on entoure les groupements prioritaires. Ici ce sont **la taille des chaînes carbonées** qu'il faut prendre en compte pour trouver l'isométrie. On a donc une **isométrie E** et non *Z* !



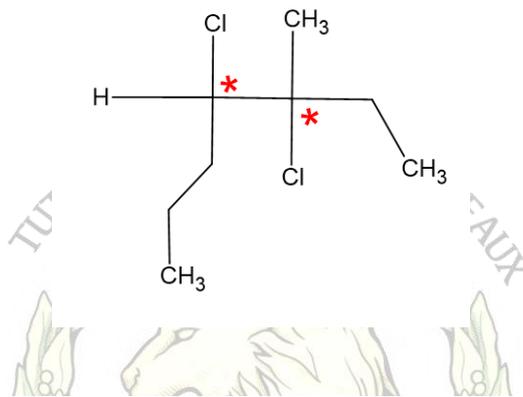
C. **VRAI**, on passe bien par un **ion ponté** lors de cette réaction. Les deux carbones qui étaient impliqués dans la double liaison sont désormais tous les deux liés un Cl. **L'addition du deuxième Cl se fera alors en dessous du premier !**



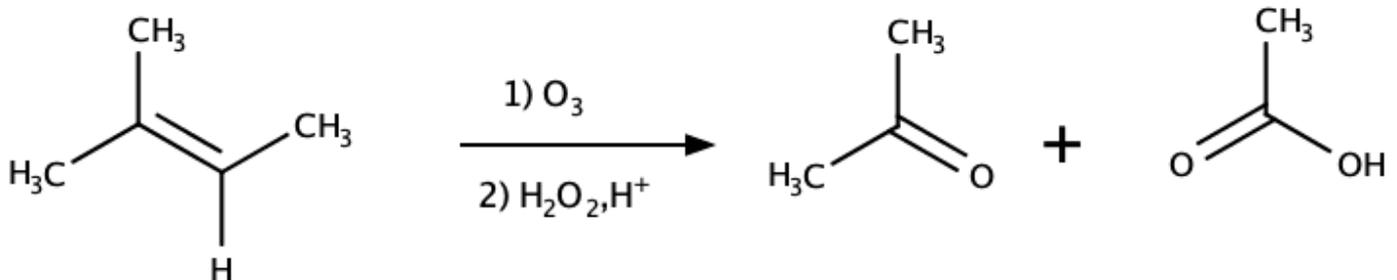
D. **FAUX**, il y a formation de deux produits en quantité identique. Ces deux produits possèdent 2 carbones asymétriques et les deux Cl étant dans le plan.



E. **VRAI**, le **3,4-dichloro-3-méthylheptane** correspond à cette molécule :



### QCM 5 : AC



A. **VRAI**, la réaction d'un alcène en présence d'ozone  $O_3$  et de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est une ozonolyse oxydante.

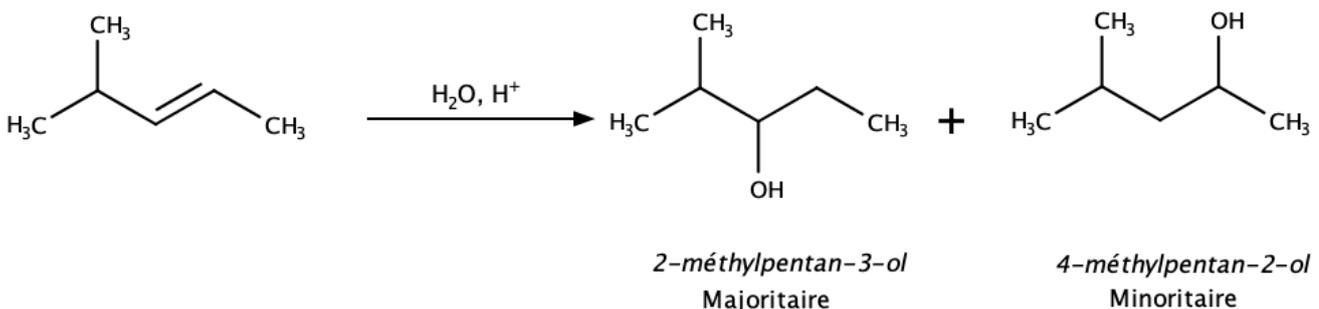
B. **FAUX**, cette réaction est une réaction **d'ozonolyse oxydante**.

C. **VRAI**, cette réaction forme une **cétone** du côté du carbone disubstitué et un **acide carboxylique** du côté du carbone monosubstitué. La formation de l'acide carboxylique passe par l'oxydation d'un aldéhyde intermédiaire.

D. **FAUX**, cf C

E. **FAUX**, cf C

### QCM 6 : ABCE

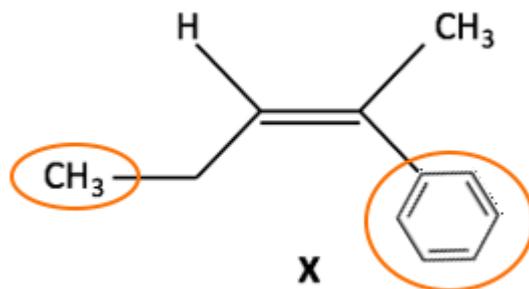


A. **VRAI**, la réaction d'un alcène en présence d' $H_2O$  et en milieu acide correspond à une réaction **d'hydratation**. Il s'agit d'une addition électrophile d' $H_2O$ .

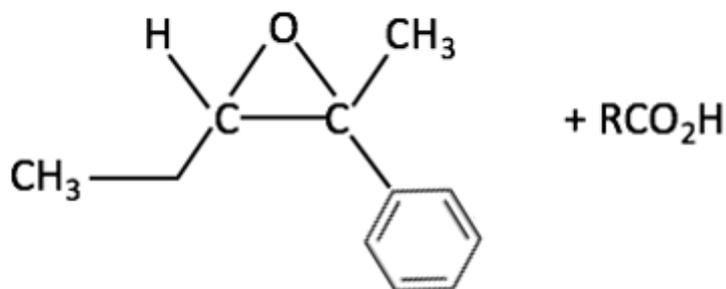
- B. **VRAI**, au cours d'une réaction d'hydratation, on forme un alcool majoritaire et un alcool minoritaire, en accord avec la règle de Markovnikov.  
 C. **VRAI**, c'est pour cela que le 2-méthylpentan-3-ol est le composé majoritaire, le groupement alcool se positionne sur le carbone **le plus substitué** de la double liaison.  
 D. **FAUX**, 2-méthylpentan-3-ol !!!  
 E. **VRAI**

**QCM 7 : CDE**

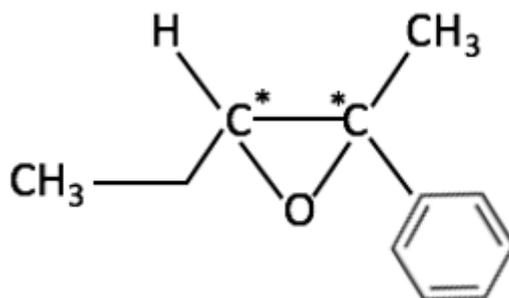
- A. **FAUX**, les groupements prioritaires se trouvent du même côté de la double liaison, il s'agit donc de l'énantiomère Z.

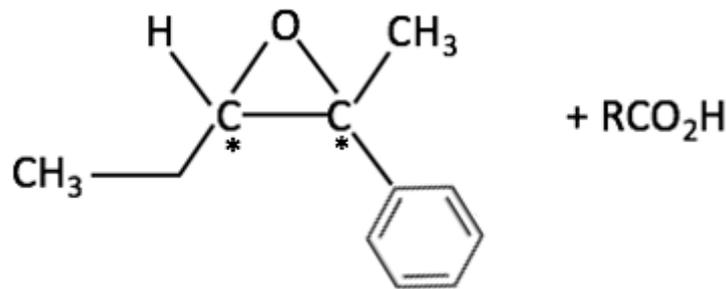


- B. **FAUX**, c'est une réaction d'**oxydation**, on est en présence de  $\text{RCO}_3\text{H}$  donc c'est une **époxydation**. La réaction d'hydrohalogénéation de type anti-Markovnikov est un exemple de réaction radicalaire.  
 C. **VRAI**, lors d'une réaction d'époxydation on obtient un **époxyde** et un **acide carboxylique**.



- D. **VRAI**, on a l'addition de l'atome de O entre les deux atomes de C de part et d'autre de la double liaison.  
 E. **VRAI**, il y a apparition de deux carbones asymétriques. On a donc la possibilité de former un mélange d'énantiomères.



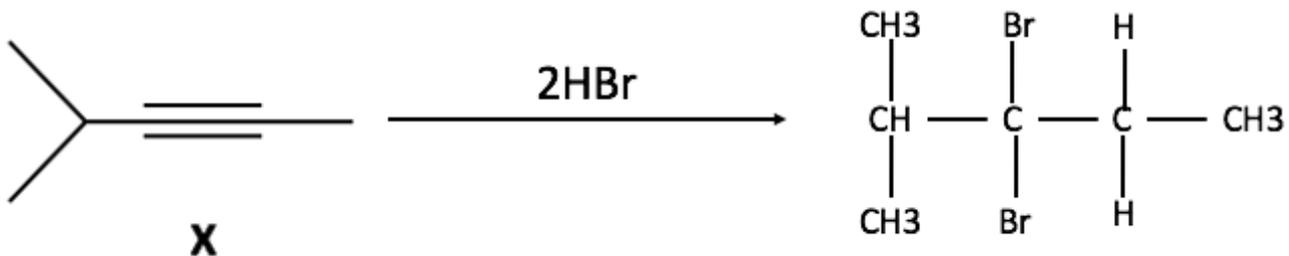
**QCM 8 : CD**

A. **FAUX**, un alcyne vrai est un alcyne monosubstitué :

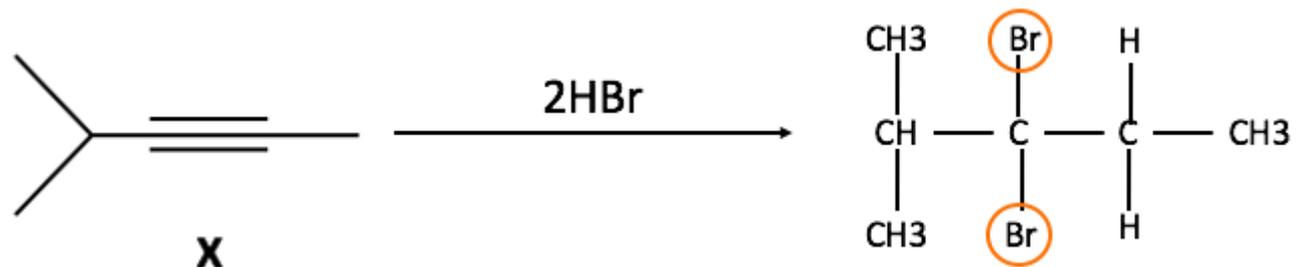


B. **FAUX**, pour calculer un degré d'hybridation, on utilise la formule [(nombre de liaisons  $\sigma$  + doublets non liants) - 1]. Les deux carbones de la triple liaison sont hybridés **sp**.

C. **VRAI**, on forme un dérivé monohalogéné si on a 1 équivalent de HX et un dérivé dihalogéné si on a 2 équivalents de HX.



D. **VRAI**, les deux halogènes sont portés par le même carbone, on dit qu'il est geminal.

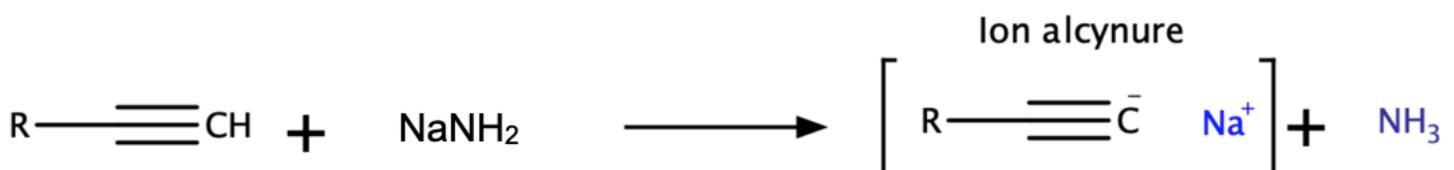


E. **FAUX**, l'addition électrophile de dihalogènes  $X_2$  se fait selon un **mécanisme anti**.

**QCM 9 : BDE**

A. **FAUX**, le composé A comporte une triple liaison carbone/carbone, il s'agit donc d'un **alcyne**.

B. **VRAI**, la première partie du schéma réactionnel indique qu'un **alcyne vrai** en présence de  $Na^+$  et de  $NH_2^-$  donne un ion alcynure et une molécule de  $NH_3$ .



C. **FAUX**, à partir de l'ion alcynure, on peut avoir 2 types de réaction en fonction des composés qui vont réagir avec lui :

- si le réactif est un **dérivé halogéné**, alors on aura une **substitution nucléophile** produisant un alcyne.
- si le réactif est un **dérivé carboné**, alors on aura une **addition nucléophile** produisant un alcool.

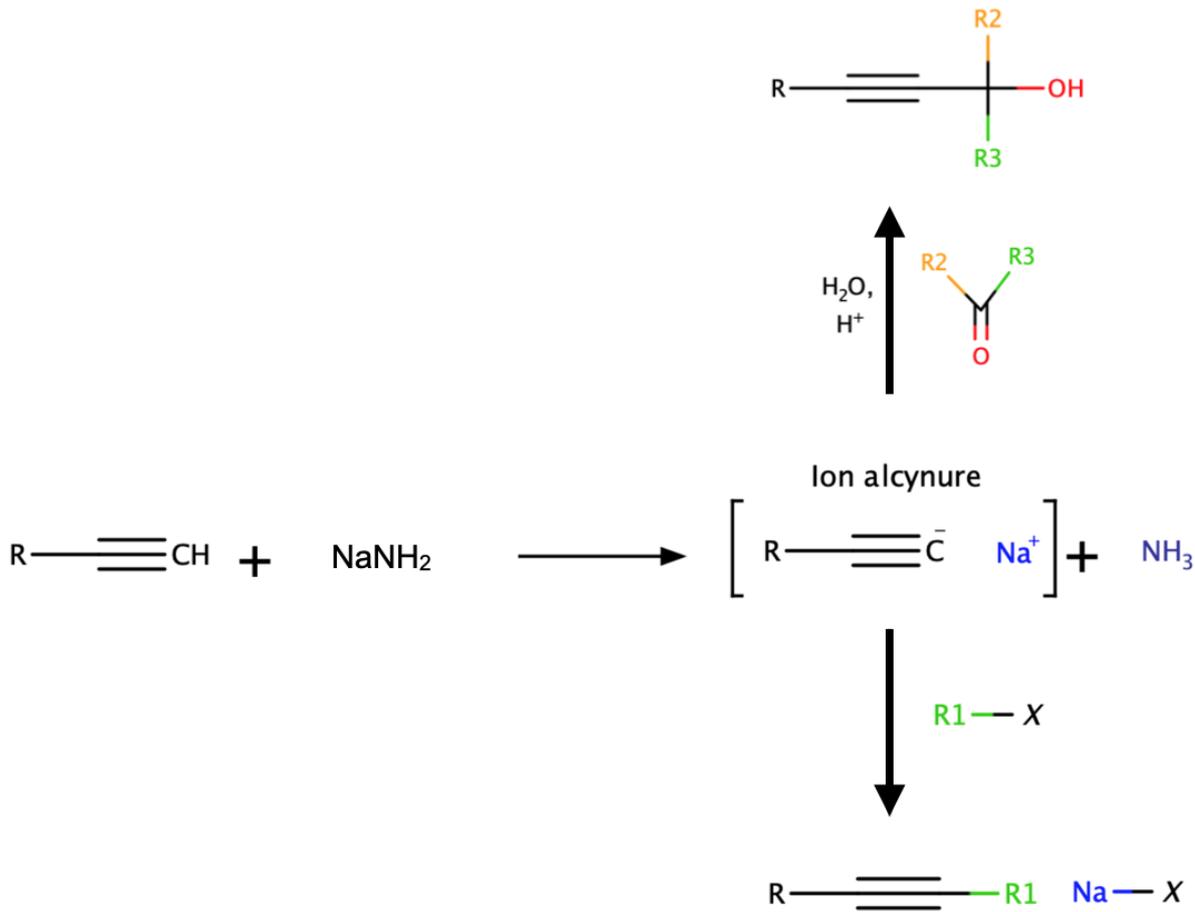
Note : il n'y a pas de réaction électrophile avec l'alcynure car l'élément réactif est le  $C^-$ . Ce  $C^-$  possède une charge négative en trop, il va donc chercher des composés ayant des charges partielles positives (nucléons) pour être plus stable. Il aime les nucléons, il est nucléophile.

D. **VRAI**, lors de la réaction 2, on remarque la formation de NaCl, Cl étant un halogène, il devait être présent sur le réactif. Le réactif étant donc un dérivé halogéné, la réaction 2 est une substitution nucléophile (Mnémono = HS : Halogène → Substitution)

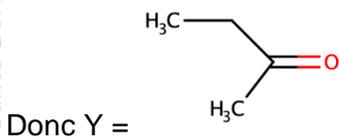
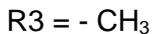
E. **VRAI**, lors de la réaction 1, on remarque l'apparition d'une autre fonction alcool. Quand on a une fonction alcool qui apparaît après réaction sur un ion alcynure, le réactif est un dérivé carboné (cétone dans notre cas). Le réactif étant un dérivé carboné, la réaction 1 est une addition nucléophile.

### QCM 10 : CD

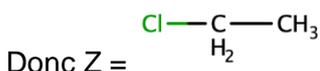
Voici les réactions possibles avec l'alcynure.



Pour obtenir le composé B lors de la réaction 1, le composé Y doit être un dérivé carboné avec :



Pour obtenir le composé C lors de la réaction 2, le composé Z doit être un dérivé halogéné avec :



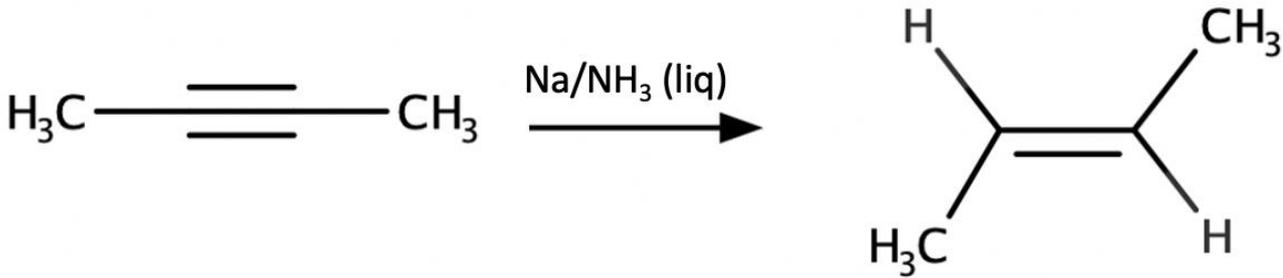
A. **FAUX**.

B. FAUX.

C. VRAI.

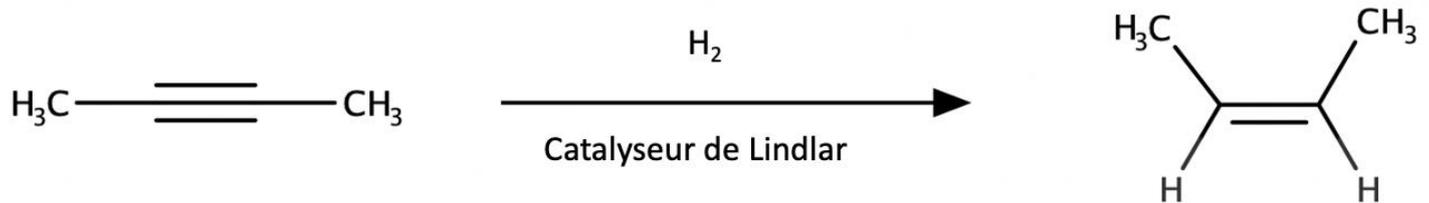
D. VRAI.

E. FAUX, ce ne sont pas des réactions de réduction, les composés obtenus B et C présentent des fonctions alcynes.

**QCM 11 : BC**

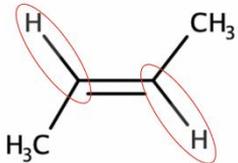
A. FAUX, nous pouvons observer qu'il s'agit d'une hydrogénation par addition **anti**, car on obtient un alcène de configuration **E** : donc cela signifie qu'il s'agit d'une **hydrogénation catalytique** en présence de  **$\text{Na}/\text{NH}_3(\text{liq})$** . De plus, nous savons que l'hydrogénation avec le catalyseur de Lindlar correspond à une addition **syn**, formant un alcène de configuration **Z** ; donc cela ne peut pas être le catalyseur de Lindlar ici.

Ici on a une addition anti, c'est donc avec  $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{liq})$ . Donc Y =  $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{liq})$



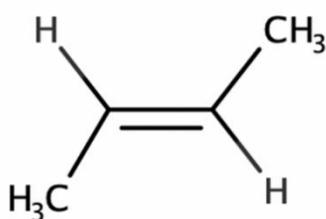
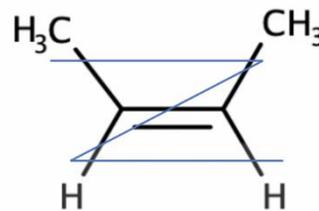
B. VRAI, cf item A

C. VRAI, nous le voyons directement sur la molécule :

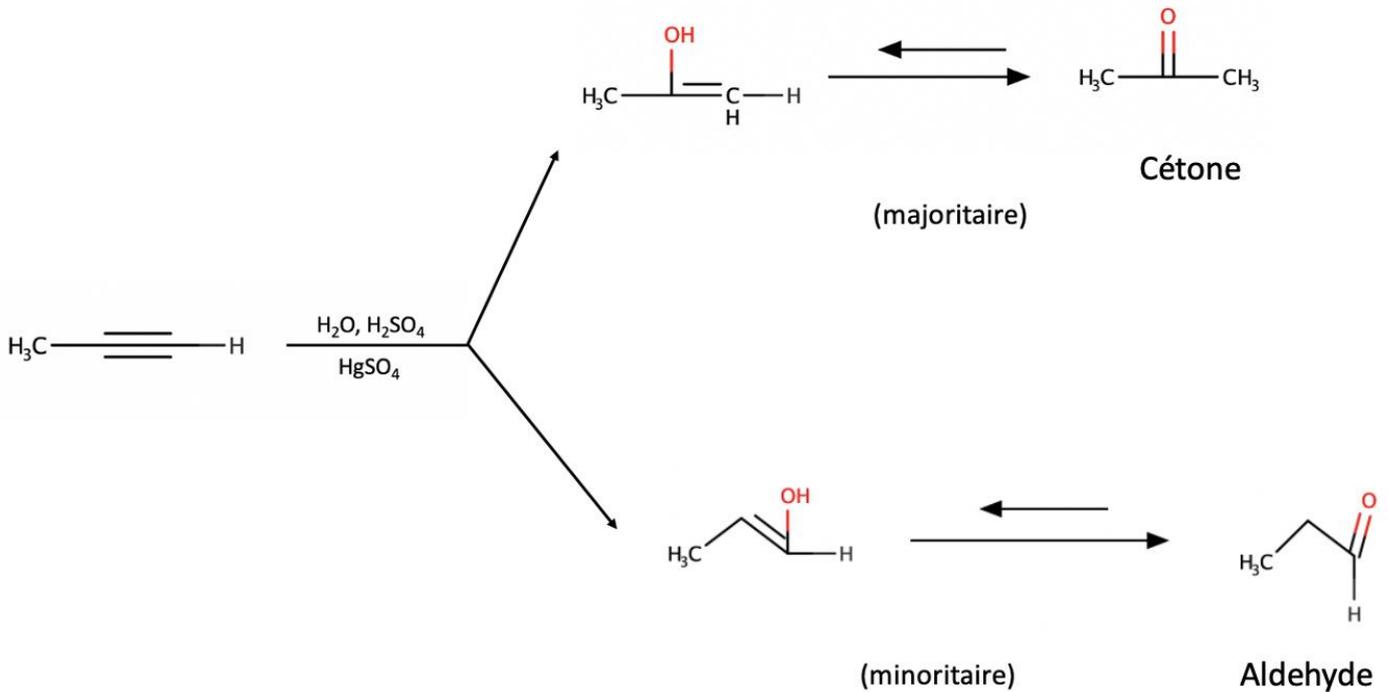


Nous voyons ici que les H et  $\text{CH}_3$  sont positionnés de part et d'autre du plan.

D. FAUX, justement c'est un mécanisme **radicalaire**. L'hydrogénation catalytique en présence du catalyseur de Lindlar ne passe pas par un mécanisme radicalaire.

E. FAUX, le produit est de configuration **E**.**E****Z**

(Mnémo : quand on a une configuration Z, on peut souvent voir un Z)

**QCM 12 : BE**

A. **FAUX**, c'est une addition électrophile.

B. **VRAI**, l'addition électrophile aboutit à la formation d'un énol. Cette réaction est suivie par un réarrangement spontané par tautomérie en cétone.

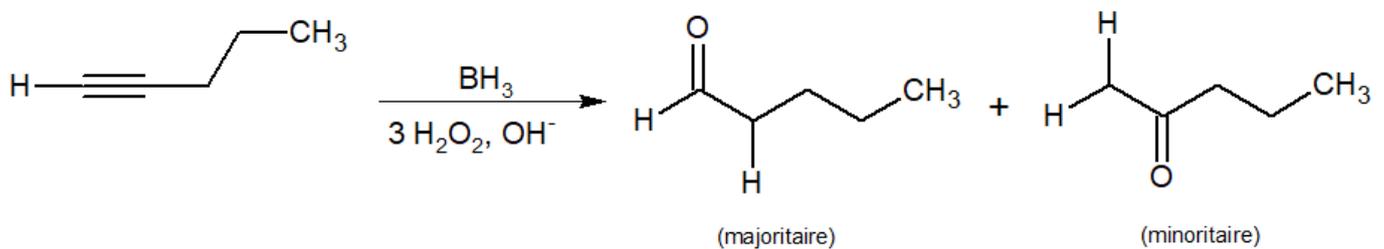
C. **FAUX**, au contraire, cette réaction se fait en accord avec la règle de **Markovnikov**. Le composé majoritairement formé est celui qui passe par l'intermédiaire réactionnel (le carbocation) le plus stable.

D. **FAUX**, cette réaction se fait en milieu **acide**. De plus, on pouvait le savoir car dans notre réaction on voit qu'il y a de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

E. **VRAI**, lors de l'hydratation d'alcynes vrais monosubstitués, le processus est régiosélectif : on obtient un produit **majoritaire (cétone)** et **minoritaire (aldéhyde)**.

Si on avait fait réagir un alcyne disubstitué symétrique, il y aurait formation d'une seule et même cétone.

Si on avait fait réagir un alcyne disubstitué dissymétrique, il y aurait eu formation de plusieurs composés, en l'occurrence plusieurs cétones, mais en quantité égale.

**QCM 13 : DE**

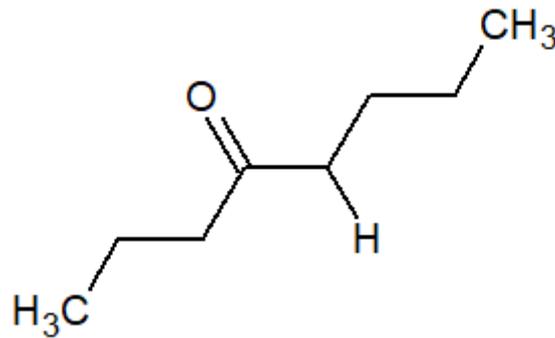
A. **FAUX**,  $\text{BH}_3$  ne correspond pas à un dérivé du brome mais au **borane**, contenant un atome de Bore.

B. **FAUX**, cette réaction se déroule en milieu **basique**, dû à la présence des ions  $\text{OH}^-$ .

C. **FAUX**, une hydroboration est une réaction suivant un mécanisme **anti-Markovnikov**. L'addition se fera donc préférentiellement sur le carbone le moins substitué de la liaison multiple, à savoir le carbone C1. Après réarrangement par tautomérie, on obtiendra donc majoritairement un aldéhyde. Le composé majoritairement formé ici correspond donc au pent-1-**al**.

D. **VRAI**, lors d'une hydroboration, on obtient également un composé minoritaire, qui correspond aux additions de groupements OH sur le carbone le plus substitué de la liaison multiple. Après réarrangement par tautomérie, on obtient ici une **cétone minoritaire**.

E. **VRAI**, si on faisait réagir l'oct-4-yne, on obtiendrait seulement la cétone suivante, car il s'agit d'un **alcyne disubstitué symétrique**. Il n'y aurait pas de composé majoritaire ou minoritaire, peu importe le carbone où se fixe le groupement OH, on obtiendrait l'**oct-4-one** :



#### QCM 14 : BC

A. **FAUX**, le benzène est bien un composé cyclique, mais sa formule est **C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>**.

B. **VRAI**, tous les carbones du benzène sont hybridés **sp<sup>2</sup>**. Pour calculer un degré d'hybridation, on utilise la formule [(nombre de liaisons  $\sigma$  + doublets non liants) - 1]. Dans le benzène, on voit bien que chaque carbone présente 3 liaisons  $\sigma$  et aucun doublet non liant. Ainsi,  $(3 + 0) - 1 = 2$ .

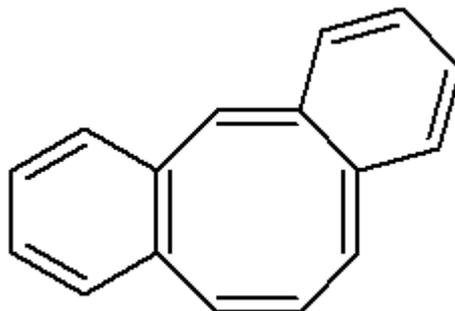
C. **VRAI**, le benzène est une molécule totalement symétrique, et toutes ses liaisons ont la même longueur. On note que la longueur des liaisons est intermédiaire, entre la longueur d'une liaison simple et celle d'une liaison double.

D. **FAUX**, le caractère aromatique d'un composé peut être déterminé grâce à la règle de **Hückel**. Un composé aromatique est :

- Un composé cyclique ou polycyclique
- Avec un système électronique conjugué sur l'ensemble du cycle
- Avec une structure plane
- Avec  $4n + 2$  ( $n$  est un entier  $\geq 1$ ) électrons délocalisés sur l'ensemble du cycle

E. **FAUX**, on va directement appliquer la règle de Hückel. Ici :

- Le composé est polycyclique
- Le système électronique est conjugué sur l'ensemble du cycle
- La structure est plane (information donnée dans l'énoncé de l'item)
- On vérifie si  $4n + 2$  électrons sont délocalisés :
  - Lorsqu'on compte, 16 électrons sont délocalisés sur l'ensemble du cycle, correspondant aux électrons des doubles liaisons.
  - On pose  $4n + 2 = 16$ , d'où  $4n = 14$ . Ainsi,  $n = 3,5$ .
  - Ici, **n n'est pas un entier**, donc le composé n'est **pas aromatique**.



**QCM 15 : ABDE**

- A. **VRAI**, on peut obtenir l'acide benzènesulfonique par sulfonation en présence de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ici, c'est notre X) auto-ionisé par chauffage  $\Delta$ .
- B. **VRAI**, c'est aussi une façon d'obtenir l'acide benzènesulfonique.
- C. **FAUX**, Il s'agit de l'**acide benzènesulfonique** car c'est une réaction de sulfonation qui utilise comme réactif l'acide sulfurique !
- D. **VRAI**, cette étape est obligatoire et provient soit du chauffage *in situ* du  $\text{H}_2\text{SO}_4$  soit d'une solution de  $\text{SO}_3$  dissoute dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Cette étape est donc possible grâce à la formation du  $\text{SO}_3$  ou sulfonium.
- E. **VRAI**, l'électrophile activé par l'acide sulfurique peut aussi être l'ion sulfonium  $^+\text{SO}_3\text{H}$ .

**QCM 16 : BCDE**

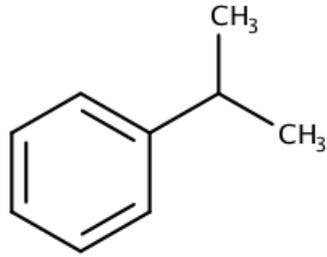
- A. **FAUX**, c'est une réaction de **nitration** car on a la présence d'acide nitrique  $\text{HNO}_3$  et du catalyseur  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui est un catalyseur de type acide de Lewis et cela mène à la formation d'un **nitrobenzène** qui correspond à un benzène substitué par un groupement  $\text{NO}_2$ .
- B. **VRAI**, l'ion **nitronium** ou  $\text{NO}_2^+$  est l'intermédiaire électrophile formé au cours des réactions de nitration, il est produit *in situ* par la protonation de l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) par l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) qui joue le rôle de catalyseur.
- C. **VRAI**, c'est bien une réaction de réduction réalisée par un réducteur fort comme  $\text{LiAlH}_4$ , il réduit les fonctions nitro en fonctions amine et il y a formation d'aniline.
- D. **VRAI**, comme dit dans la correction de l'item C, les réactions de réduction se font en présence de réducteurs comme le  $\text{LiAlH}_4$  qui est l'hydruure de lithium-aluminium. Il est possible de trouver aussi du  $\text{H}_2$  gazeux en présence de palladium sur charbon Pd, ou le Palladium sur du platine Pt et également du fer combiné à des gouttes d'acide chlorhydrique HCl.
- E. **VRAI**, le produit formé par les réactions de réduction du nitrobenzène conduit bien à une aniline, c'est à dire un benzène substitué par un groupement  $\text{NH}_2$ .

**QCM 17 : AE**

- A. **VRAI**, on est en présence d'une réaction d'**acylation de Friedel-Crafts**. En effet, on observe la formation d'un **acylbenzène** (produit X), avec la formation d'une cétone avec formation d'une liaison  $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ . Il y a possibilité de former cet acylbenzène en mettant en présence un benzène ainsi qu'un **chlorure d'acide** de la forme  $\text{RCOCl}$  ou un **anhydride d'acide**  $(\text{RCO})_2\text{O}$ . Il y a aussi besoin d'un catalyseur de type acide de Lewis  $\text{AlCl}_3$  pour que la réaction se fasse correctement. Ici, on observe la formation en plus du composé X, de **HCl**, nous indiquant qu'on a bien recouru au chlorure d'acide pour réaliser cette réaction. Le composé proposé correspond bien au chlorure d'acide utilisé.
- B. **FAUX**, attention, on est en présence d'une **acylation de Friedel-Crafts** et non pas d'une alkylation. Au cours d'une réaction d'acylation, on aura la formation d'un **acylbenzène** (fonction cétone  $\text{C}=\text{O}$ ), tandis qu'au cours d'une alkylation, on aura la formation d'un **alkylbenzène** (formation d'une liaison  $\text{C}-\text{C}$ ).
- C. **FAUX**, au cours d'une réaction d'acylation, on a la formation de l'ion acylium électrophile  $\text{R}-\text{C}^+=\text{O}$ , donc ici,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}^+=\text{O}$ , qui est formé à partir du chlorure d'acide. Mais l'avantage de l'acylation est qu'il n'y aura **pas de réarrangement** de cet ion acylium, **ni de polyacylation**.
- D. **FAUX**, attention, la *réaction 2* est une réaction de **réduction**. Il s'agit de la **réduction de Clemmensen** au cours de laquelle, le  $\text{C}=\text{O}$  va être réduit en  $\text{CH}_2$ .
- E. **VRAI**, au cours de la réduction de Clemmensen, le  $\text{C}=\text{O}$  est réduit en  $\text{CH}_2$ .

**QCM 18 : CE**

- A. **FAUX**, il s'agit d'une réaction de **Substitution Électrophile Aromatique**  $\text{S}_{\text{E}}\text{Ar}$ .
- B. **FAUX**, ici,  $\text{AlCl}_3$  joue le rôle d'**Acide de Lewis**. En effet, cet acide de Lewis est une espèce chimique possédant une orbitale vacante capable d'accepter un doublet électronique. Cet acide de Lewis va alors activer l'espèce électrophile.
- C. **VRAI**, on est bien en présence d'une **alkylation de Friedel-Crafts**. Au cours d'une alkylation, on a la formation d'un **alkylbenzène** (formation d'une liaison  $\text{C}-\text{C}$ ). Cette réaction va nécessiter un **benzène** (composé X) ainsi qu'un **dérivé halogéné** par exemple, en présence d'un **acide de Lewis** pour catalyser la réaction.
- D. **FAUX**, c'est la partie **électrophile** qui va réagir avec le benzène. Or dans le composé  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$ , la partie électrophile est  $\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2^+$ , c'est donc cette partie-là qui va s'annexer au benzène et pas le chlore. Etant donné qu'il y a un réarrangement du carbocation intermédiaire primaire en carbocation secondaire, le produit **Y** majoritairement formé est donc le suivant :



E. **VRAI**, au cours d'une alkylation, il y a un **risque de polyalkylation**.

